

**ESPECTROSCOPIA DE LENTE  
TÉRMICA: PROPRIEDADES  
TÉRMICAS DE CRISTAIS  
LÍQUIDOS**

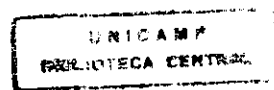
**Aluno: José Roberto Dias Pereira** ✓

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares**

*Este exemplar corresponde a redaç final  
da Tese de Mestrado defendida pelo  
aluno José Roberto Dias Pereira e  
aprovada pela comissão julgadora.*

* 19/08/98.*

**Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
Abril de 1997**



**José Roberto Dias Pereira**

**ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA:  
PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CRISTAIS  
LÍQUIDOS**

**Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares**

Tese apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade  
Estadual de Campinas, para obtenção do  
título de Mestre em Física.

**Campinas - SP  
1997**

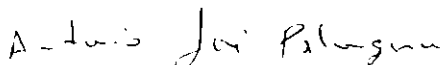
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
**JOSÉ ROBERTO DIAS PEREIRA**

DATA : 05 / 05 / 97

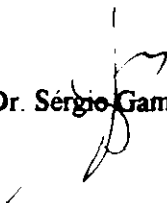
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Orientador do Candidato)



- Prof. Dr. Antonio José Palangana



- Prof. Dr. Sérgio Gama

À minha família e minha noiva Valdirene,  
com carinho.

# Agradecimentos

*Gostaria de agradecer a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, seja direta ou indiretamente, em especial:*

- ao Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares, pela orientação e acompanhamento constantes durante a realização deste trabalho, assim como na redação deste texto, além da compreensão e lições de profissionalismo reverenciadas;*
- ao Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva, por proporcionar a infra-estrutura adequada ao desenvolvimento do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética no qual pude realizar este trabalho de mestrado. Agradeço também pelas conversas descontraídas, de grande importância para nossa convivência em sociedade;*
- ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, pela sua dedicação na co-orientação deste trabalho, além de se empenhar em proporcionar uma infra - estrutura adequada para a montagem do laboratório de Fototérmica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI - UEM), onde fiz metade das medidas de lente térmica apresentadas neste trabalho, devido a inoperância, momentânea, do laser disponível no laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética do Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física da Unicamp;*
- ao Prof. Dr. Antonio José Palangana por colocar - se à disposição, e pelo fornecimento do material utilizado para as etapas de preparação das amostras de cristais líquidos e, pelas discussões teóricas sobre estes sistemas, assim como por colocar à disposição o laboratório de Cristal Líquido do DFI da UEM;*
- aos Profs Drs. Antonio Carlos Bento, integrante do grupo de Fototérmica da UEM e, Luiz R. Evangelista, integrante do grupo de Cristal Líquido da UEM, por também apoiarem o desenvolvimento deste trabalho;*
- ao Prof. Dr. Marcos C. D. Neves, pelo grande incentivo durante o curso da Graduação em Física e, conseqüentemente minha entrada no curso de Pós - Graduação da UNICAMP;*
- ao pessoal do GFRM - Edson, Antonio, Alexandre, Jerias, Ana Cláudia, Luís Carlos, Paulo, Pereira, Daniel, Martín Yáñez e Laura, pela amizade e discussões relevantes no dia-a-dia da vida acadêmica;*
- à Dinah por ajudar nas primeiras leituras durante a redação deste manuscrito;*

- ao pessoal do Grupo de Metais e Ligas - Flávio e Medina, pelos muitos momentos agradáveis e papos descontraídos durante os almoços e cafézinhos;

- às minhas irmãs Samira e Sandra que ficaram com meus pais durante minha ausência, desde quando saí de casa, após o término do 1º Grau;

- aos meus pais, Simpliciano e Dirina, por me darem a oportunidade de buscar o que nunca possuíram - a instrução escolar;

- à minha Noiva, que sempre esteve ao meu lado independentemente das circunstâncias do momento, pelo carinho, compreensão e grande incentivo;

- Às professoras, professores e diretoras das escolas onde estudei o 1º e 2º Graus por terem me incentivado a continuar buscando o saber escolar, em especial à Prof Vera (1º grau) e aos Profs. Valter Elid e Nani (2º Grau);

- ao pessoal da Secretaria da Pós-Graduação Maria Ignez, Márcia e Armando;

- a Deus, por me permitir chegar até aqui;

- e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

# ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
ABSTRACT.....	XII
RESUMO.....	XIII
APRESENTAÇÃO.....	XIV
CAPÍTULO 1: ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.....	1
1.1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 - MODELO PARABÓLICO.....	5
1.3 - MODELO ABERRANTE.....	9
1.3.1 - AUMENTO DE TEMPERATURA NA AMOSTRA.....	10
1.3.2 - MUDANÇA NO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	11
1.3.3 - INTENSIDADE DO LASER DE PROVA NO DETECTOR.....	12
1.4 - MODELO ABERRANTE PARA TLS DE DOIS FEIXES.....	14
1.4.1 - PROPAGAÇÃO DO LASER DE PROVA ATÉ O DETECTOR.....	18
1.4.2 - FORMA DA CURVA PARA O SINAL DE TL.....	23
1.4.3 - JUSTIFICATIVA PARA A SOLUÇÃO $I(T)$ .....	24
1.5 - MODELO 2D DE LENTE TÉRMICA FINITA.....	26
1.5.1 - DESENVOLVIMENTO DO MODELO 2D RADIAL FINITO.....	27
1.5.2 - SIMULAÇÕES NUMÉRICAS PARA O MODELO 2D RADIAL FINITO.....	30
1.5.3 - CONTRIBUIÇÃO DO MODELO RADIAL FINITO PARA O INFINITO.....	33
1.6 - MODELO 3D AXIAL FINITO.....	34
1.6.1 - SIMULAÇÕES NUMÉRICAS PARA O MODELO 3D AXIAL FINITO.....	37
1.7 - ANÁLISES DOS MODELOS TEÓRICOS.....	39
1.8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
CAPÍTULO 2: ARRANJO EXPERIMENTAL.....	43
2.1 - GEOMETRIA DO ARRANJO EXPERIMENTAL.....	43
2.2 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	46
2.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
CAPÍTULO 3: CRISTAIS LÍQUIDOS.....	53
3.1 - INTRODUÇÃO.....	53
3.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	55
3.3 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....	60
3.4 - TEXTURA CARACTERÍSTICA DA FASE CRISTAL LÍQUIDO.....	64

<b>3.5 - IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DAS LIOMESOFASES .....</b>	<b>65</b>
<b>3.6 - CONSIDERAÇÕES SOBRE ÓPTICA NÃO LINEAR EM CRISTAIS LÍQUIDOS .....</b>	<b>66</b>
<b>3.7 - FERROFLUIDO .....</b>	<b>67</b>
<b>3.8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>
<b>CAPÍTULO 4: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS, MEDIDAS DE LENTE TÉRMICA E ANÁLISE DOS RESULTADOS. ....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 - TLS APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE CL .....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS .....</b>	<b>72</b>
<b>4.3 - ORIENTAÇÃO DA FASE NEMÁTICA CILÍNDRICA.....</b>	<b>73</b>
<b>4.4 - MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CLL .....</b>	<b>75</b>
<b>4.5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>80</b>
<b>4.6 - CONEXÃO DA ANISOTROPIA TÉRMICA COM A GEOMETRIA DAS MICELAS.....</b>	<b>81</b>
<b>4.7 - DIFUSIVIDADE TÉRMICA NAS AMOSTRAS DE CLL NEMÁTICO DOPADAS COM FERROFLUIDO .....</b>	<b>86</b>
<b>4.8 - EFEITOS OBSERVADOS COM A EVOLUÇÃO TEMPORAL.....</b>	<b>87</b>
<b>4.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>CAPÍTULO 5 : CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>5.1 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>97</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO .....</b>	<b>99</b>



# LISTA DE FIGURAS

FIG. 1.1: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA A ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA INTRA-CAVIDADE. ....	2
FIG. 1.2: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA A ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA COM O USO DE DOIS FEIXES LASER (A) MODO CASADO; (B) MODO DESCASADO. ....	3
FIG. 1.3: CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL ATUAL PARA A TLS DE DOIS FEIXES (MODO DESCASADO).....	4
FIG. 1.4: DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA COORDENADA RADIAL, PARA DIVERSOS VALORES DO TEMPO, OBTIDA A PARTIR DA EQ. 1.11. ....	10
FIG. 1.5: DIAGRAMA REPRESENTANDO O PERCURSO DAS FRENTES DE ONDA APÓS A SAÍDA DA AMOSTRA ATÉ O PLANO DE ENTRADA DO DETECTOR (REF. 1.11). ....	12
FIG. 1.6: REPRESENTAÇÃO DOS DOIS FEIXES LASER NA AMOSTRA PARA A CONFIGURAÇÃO DE MODO DESCASADO A AMOSTRA FICA NA CINTURA DO LASER DE EXCITAÇÃO( $Z_1$ ), E NA POSIÇÃO CONFOCAL DO LASER DE PROVA. ....	15
FIG. 1.7: VARIAÇÃO DA FASE NAS FRENTES DE ONDA DO LASER DE PROVA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA VÁRIOS VALORES DE M. ....	17
FIG. 1.8: VARIAÇÃO DA FASE NAS FRENTES DE ONDA DO LASER DE PROVA EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO RADIAL NA AMOSTRA PARA UM TEMPO $t = 100 T_c$ . ....	18
FIG. 1.9: SIMULAÇÃO NUMÉRICA, VIA EQ. 1.52, PARA A VARIAÇÃO DO TRANSIENTE DE TL EM UMA AMOSTRA COM $DN/DT < 0$ , PARA DIFERENTES VALORES DE $T_c$ . ....	23
FIG. 1.10: SIMULAÇÃO NUMÉRICA, VIA EQ. 1.52, PARA A VARIAÇÃO DO TRANSIENTE DE TL EM UMA AMOSTRA COM $DN/DT < 0$ , PARA DIFERENTES VALORES DE $\theta$ . ....	24
FIG. 1.11: SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A INTENSIDADE DO LASER DE PROVA NO CENTRO DO DETECTOR PARA UMA AMOSTRA COM $DN/DT < 0$ , MOSTRANDO A DIFERENÇA ENTRE AS EQ. 1.50 E EQ. 1.52 NA CONFIGURAÇÃO CASADA. ....	25
FIG. 1.12: SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A INTENSIDADE DO LASER DE PROVA NO CENTRO DO DETECTOR PARA UMA AMOSTRA COM $DN/DT < 0$ , MOSTRANDO A DIFERENÇA ENTRE AS EQ. 1.50 E EQ. 1.52 NA CONFIGURAÇÃO DESCASADA. ....	25
FIG. 1.13: DIAGRAMA EM CORTE DA AMOSTRA E CÉLULA DE AMOSTRA PARA O MODELO 2D RADIAL FINITO (2 DIMENSÕES).....	27
FIG. 1.14: COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA PREVISTA PELO TRATAMENTO RADIAL FINITO E RADIAL INFINITO, EM UMA AMOSTRA DE RAIO $A=2.5\omega_1$ . ....	31
FIG. 1.15: COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA PREVISTA PELO TRATAMENTO RADIAL FINITO E RADIAL INFINITO, EM UMA AMOSTRA DE RAIO $A=10\omega_1$ . ....	31
FIG. 1.16: COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A VARIAÇÃO DA FASE PREVISTA PELO TRATAMENTO RADIAL FINITO E RADIAL INFINITO, EM UMA AMOSTRA DE RAIO $A=2.5\omega_1$ . ....	32
FIG. 1.17: COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A VARIAÇÃO DA FASE PREVISTA PELO TRATAMENTO RADIAL FINITO E RADIAL INFINITO, EM UMA AMOSTRA DE RAIO $A=10\omega_1$ . ....	33
FIG. 1.18: DIAGRAMA EM CORTE DA AMOSTRA E CÉLULA DE AMOSTRA PARA O MODELO 3D AXIAL FINITO. ....	34

FIG. 1.19. COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A VARIAÇÃO DA FASE PREVISTA PELO TRATAMENTO 3D AXIAL FINITO E 2D INFINITO, PARA UMA AMOSTRA COM ESPESURA DE 100 $\mu$ M.	38
FIG. 1.20. COMPARAÇÃO TEÓRICA ENTRE A VARIAÇÃO DA FASE PREVISTA PELO TRATAMENTO 3D AXIAL FINITO E 2D INFINITO, PARA UMA AMOSTRA COM ESPESURA DE 2MM.	38
FIG. 2.1. CIRCUITO ESQUEMÁTICO PARA MONTAGEM DE UM FOTODETECTOR COM BAIXO RUÍDO (CIRCUITO UTILIZADO PARA O DETECTOR 1).	44
FIG. 2.2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A MONTAGEM EXPERIMENTAL DE LENTE TÉRMICA NA CONFIGURAÇÃO DE DOIS FEIXES NO MODO DESCASADO (MONTAGEM 1).	45
FIG. 2.3. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A MONTAGEM EXPERIMENTAL DE LENTE TÉRMICA NA CONFIGURAÇÃO DE DOIS FEIXES NO MODO DESCASADO (MONTAGEM 2).	45
FIG. 2.4. PERFIL DE INTENSIDADE NO CENTRO DO FEIXE DE PROVA AO LONGO DO EIXO Z PARA A MONTAGEM 1.	48
FIG. 2.5. PERFIL DA INTENSIDADE NO CENTRO DO FEIXE DE EXCITAÇÃO AO LONGO DO EIXO Z PARA A MONTAGEM 1.	48
FIG. 2.6. PERFIL DE INTENSIDADE NO CENTRO DO FEIXE DE PROVA AO LONGO DO EIXO Z PARA A MONTAGEM 2.	49
FIG. 2.7. PERFIL DA INTENSIDADE NO CENTRO DO FEIXE DE EXCITAÇÃO AO LONGO DO EIXO Z PARA A MONTAGEM 2.	49
FIG. 3.1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA MEMBRANA CELULAR, MOSTRANDO UMA BICAMADA DE FOSFOLÍPIDIO E PROTEÍNAS EMBEBIDA NA CAMADA (REF. 3.8).	55
FIG. 3.2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A FASE LAMELAR DE UM COMPOSTO CLL (REF. 3.9 E 3.10).	55
FIG. 3.3. DIAGRAMA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE UM CLT.	56
FIG. 3.4. (A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO O DIRETOR DA FASE; (B) REPRESENTAÇÃO GRÁFICA MOSTRANDO A ORIENTAÇÃO DO EIXO DA MOLECULA EM RELAÇÃO AO DIRETOR N DA FASE (REF. 3.12, PAG. 33).	57
FIG. 3.5. (A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO A FASE NEMÁTICA (ORIENTAÇÃO DE LONGO ALCANCE); (B) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO A FASE ISOTRÓPICA, FASE COM ORIENTAÇÃO ALEATÓRIA (REF. 3.13 PAG. 02).	58
FIG. 3.6. REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS PARA AS DEFORMAÇÕES NO DIRETOR DA FASE DO TIPO: (A) SPLAY (B) TWIST E (C) BEND (REF. 3.13 PAG. 56).	58
FIG. 3.7. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A FASE COLESTÉRICA (REF. 3.9 E 3.10).	59
FIG. 3.8. (A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA AS MESOFASES ESMÉTICAS A ( $S_A$ ); (B) PARA AS MESOFASES ESMÉTICA C ( $S_C$ ) (REF. 3.9 E 3.10).	60
FIG. 3.9. REPRESENTAÇÃO DAS MICELAS E MESOFASE. A) MICELA DISCÓTICA E MESOFASE NEMÁTICA DISCÓTICA ( $N_D$ ), B) MICELA CILÍNDRICA E MESOFASE NEMÁTICA CILÍNDRICA ( $N_C$ ), C) MESOFASE LAMELAR (L), D) MESOFASE HEXAGONAL (H) (REF. 3.9 E 3.10).	62
FIG. 3.10. ESTRUTURA MOLECULAR PARA LAURATO DE SÓDIO.	63

FIG. 3.11: TEXTURA DA FASE COLESTÉRICA DA AMOSTRA 3-METIL-2, 6-BIS-[4-ETOXI-BENZILIDENO]-CICLOHEXANONA : (A) OBSERVADA A 170 <sup>o</sup> C COM AMPLIAÇÃO DE 150X ; (B) A 170 <sup>o</sup> C COM AMPLIAÇÃO DE 220X E (C) APRESENTA UM MICROSCÓPIO ÓPTICO DE TRANSMISSÃO COM POLARIZADORES CRUZADOS (REF 3.18).....	64
FIG. 4. 1: DIAGRAMAS ESQUEMÁTICOS DAS FASES PARA AS MISTURAS 1 E 2. AS MISTURAS 3 E 4 APRESENTARAM AS MESMAS FASES QUE A MISTURA 1.....	73
FIG. 4. 2: MICROFOTOGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 50X: (A) TEXTURA DA FASE NEMÁTICA (N <sub>c</sub> ) DA MISTURA 1 COM ORIENTAÇÃO PARALELA, (B) TEXTURA DA FASE N <sub>c</sub> DA MISTURA 3 PARCIALMENTE ORIENTADA NA DIREÇÃO PARALELA (30 MIN NO CAMPO DE 500 GAUSS), (C) TEXTURA DA FASE N <sub>c</sub> DA MISTURA 3 COM ORIENTAÇÃO PARALELA SATURADA (10H NO CAMPO MAGNÉTICO DE 500 GAUSS).....	74
FIG. 4.3: MISTURA 2 COM AS MICELAS ALINHADAS PARALELAMENTE À PAREDE DA CÉLULA DE AMOSTRA (TRANSIENTE OBTIDO NA MONTAGEM 1).....	78
FIG. 4.4: MISTURA 2 COM AS MICELAS ALINHADAS PERPENDICULARMENTE À PAREDE DA CÉLULA DE AMOSTRA (TRANSIENTE OBTIDO NA MONTAGEM 1).....	78
FIG. 4.5: MISTURA 3 COM AS MICELAS ALINHADAS PARALELAMENTE À PAREDE DA CÉLULA DE AMOSTRA (TRANSIENTE OBTIDO NA MONTAGEM 2).....	79
FIG. 4.6: MISTURA 3 COM AS MICELAS ALINHADAS PERPENDICULARMENTE À PAREDE DA CÉLULA DE AMOSTRA (TRANSIENTE OBTIDO NA MONTAGEM 2).....	79
FIG. 4.7: DISPOSIÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS MICELAS PERFEITAMENTE ALINHADAS, MOSTRANDO AS RESISTÊNCIAS EXTERNA E INTERNA À MICELA, AO LONGO DO EIXO DA MICELA. L É A ALTURA DE CADA MICELA E N É O NÚMERO DE MICELAS PARA O COMPRIMENTO TOTAL L.....	83
FIG. 4.8 DISPOSIÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MICELAS PERFEITAMENTE ALINHADAS, MOSTRANDO AS RESISTÊNCIAS EXTERNA E INTERNA À MICELA, PERPENDICULARMENTE AO EIXO DA MICELA. D É O DIÂMETRO DA MICELA E N É O NÚMERO DE MICELAS NUM COMPRIMENTO TOTAL L.....	85
FIG. 4.9: GRÁFICOS PARA O NÍVEL DE SINAL NO DETECTOR DURANTE A FORMAÇÃO DA TL E DURANTE A RELAXAÇÃO DA MESMA, ONDE OBSERVAMOS A DIFERENÇA DE INTENSIDADE ANTES E APÓS A INCIDÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO NA AMOSTRA.....	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A MISTURA 1 (MONTAGEM 1) ..... 50

TABELA 2.2: PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A MISTURA 2 (MONTAGEM 1) ..... 50

TABELA 2.3: PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A MISTURA 3 (MONTAGEM 2) ..... 51

TABELA 2.4: PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A MISTURA 4 (MONTAGEM 2) ..... 51

TABELA 4.1: VALORES DAS DIFUSIVIDADES TÉRMICA PARALELA E PERPENDICULAR AO DIRETOR DA FASE NEMÁTICA NAS MISTURAS 1, 2, 3 E 4 E AINDA A ANISOTROPIA TÉRMICA PARA ESTAS AMOSTRAS ( $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ ) ..... 80

# Abstract

Liquid Crystals are fluids that present intermediate properties between solid and liquid, and consist of a molecular arrange with structural order. These systems are classified as Thermotropic Liquid Crystals, Lyotropic Liquid Crystals and Plastic Crystals. Since their discovery, these systems have shown to be an important area of condensed matter research. As a result, a technological revolution took place in the electronics industry, with the production of liquid crystal displays, achieving the large scale production of portable computer and television displays through the replacement of the catodic ray tubes.

In this work we used the thermal lens spectroscopy in the mismatched mode to determine the thermal diffusivity of Lyotropic Liquid Crystal samples in their nematic calamitic phase. The thermal lens spectroscopy is a transient technique suitable to characterize both optical and thermal properties of very low optical absorption samples. The samples studied were: 1) potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%); 2) potassium laurate (34.5 wt%), potassium chloride (3.0 wt%), water (62.5 wt%); 3) and 4) sample 1 doped with ferrofluid (two concentrations). The samples were aligned in a magnetic field with the director of the phase both parallel and perpendicular to the cell walls, and the textures of the aligned phases were observed with an optical microscope through crossed polarizers. Ferrofluid doping in these systems is used to make alignment in the magnetic field easier. The thermal diffusivity (parallel and perpendicular to the director of the phase) was determined from the thermal lens measurements performed on the aligned samples. The results obtained for samples 1 and 2 indicate that thermal anisotropy in this system is lower than for thermotropic liquid crystals in their nematic calamitic phase. A thermal resistance model is presented, relating the thermal anisotropy to the micelle shape. This model fits quite well the experimental results, both in the case of lyotropic mixtures here investigated and in the case of thermotropic liquid crystals found in the literature. The results obtained for samples 3 and 4 show that the thermal anisotropy is reduced when ferrofluid is added. Furthermore, the thermal diffusivity itself is also reduced with doping, indicating that ferrofluid particles play a significant role in the heat propagation in the sample.

# Resumo

Cristais líquidos são sistemas fluidos que apresentam propriedades intermediárias entre a fase sólida e fase líquida e, são formados por um arranjo molecular com ordem estrutural. Estes sistemas estão classificados como Cristais Líquidos Termotrópicos, Cristais Líquidos Liotrópicos e Cristais Plásticos. Desde a sua descoberta, estes sistemas têm mostrado ser uma importante área de pesquisa da matéria condensada. Como consequência tivemos uma revolução tecnológica na indústria eletro-eletrônica com a produção de mostradores de cristal líquido, culminado na produção em larga escala de computadores e televisores portáteis de alta definição, devido à substituição dos tubos de raios catódicos por mostradores de cristal líquido.

Neste trabalho utilizamos a espectroscopia de lente térmica na configuração de modo descasado para determinar a difusividade térmica de amostras de Cristal Líquido Liotrópico na fase nemática cilíndrica. A espectroscopia de lente térmica é uma técnica transiente usada para caracterizar propriedades ópticas e térmicas de materiais de baixa absorção óptica. As amostras estudadas foram: 1) laurato de potássio (29,4% em peso), decanol (6,6%) e água (64%); 2) laurato de potássio (34,5%), cloreto de potássio (3,0%) e água (62,5%); 3) e 4) amostra 1 dopada com ferrofluido em duas concentrações. As amostras foram orientadas em campo magnético, tanto na direção paralela quanto na perpendicular às paredes da célula de amostra, e a textura da fase nemática cilíndrica foi observada no microscópio óptico com polarizadores cruzados. A adição de ferrofluido nestes sistemas deve-se à maior facilidade de orientação das micelas na presença de campo magnético. A difusividade térmica (paralela e perpendicular ao diretor da fase) foi determinada a partir das medidas de lente térmica nas amostras orientadas. Os resultados obtidos para as amostras 1 e 2 indicam que a anisotropia térmica deste sistema é menor que aquela dos cristais líquidos termotrópicos na fase nemática cilíndrica. Um modelo de resistências térmicas é apresentado, relacionando a anisotropia térmica à forma das micelas. Este modelo ajusta bem os resultados experimentais, tanto no caso das misturas liotrópicas aqui investigadas, quanto no caso dos cristais líquidos termotrópicos, encontrados na literatura. Os resultados obtidos para as amostras 3 e 4 mostram que a anisotropia térmica é reduzida com a adição de ferrofluido. Além disso, a difusividade térmica também diminui com a dopagem, indicando que as partículas de ferrofluido desempenham papel significativo na propagação do calor na amostra.

# Apresentação

A Espectroscopia de Lente Térmica (TLS) é uma técnica particularmente útil na investigação de materiais transparentes, fornecendo informações de suas propriedades ópticas e térmicas. Por ser uma técnica muito sensível à absorção de luz pela amostra ela tem sido aplicada na detecção de traços de impurezas em líquidos. Ela pertence a uma família de técnicas, chamadas Técnicas Fototérmicas, que têm em comum a detecção do calor gerado na amostra após absorção de luz. Estas técnicas diferem entre si pela forma de detecção da onda de calor gerada. A mais tradicional delas é a Espectroscopia Fotoacústica, que detecta a variação de pressão numa câmara fechada contendo a amostra. Podemos citar também a Radiometria Infravermelha e as técnicas baseadas na detecção de deformações (por expansão térmica) na amostra, seja pelo desvio de um feixe laser ou pelo uso de um detector piezoelétrico. Além destas, as outras técnicas fototérmicas baseiam-se de um modo geral na dependência do índice de refração com a temperatura, como é o caso do Efeito Miragem, da Reflexão Fototérmica e da Espectroscopia de Lente Térmica. Cada uma destas técnicas é particularmente apropriada para a investigação de um certo tipo de amostra (opaca, transparente, espalhadora de luz, etc.).

Este trabalho tem como objetivo explorar a técnica de Lente Térmica (TL) para a determinação da difusividade térmica de cristais líquidos liotrópicos na fase nemática cilíndrica. A configuração experimental utilizada foi a de modo descasado, por ter se mostrado em trabalhos precedentes a mais sensível. A formação da lente térmica foi acompanhada em domínio temporal após a incidência do feixe laser de excitação na amostra. As curvas experimentais obtidas foram ajustadas por uma expressão analítica derivada do modelo de lente aberrante.

No Capítulo 1 apresentamos dois modelos teóricos para a TLS e três configurações experimentais que têm sido usadas. O primeiro modelo discutido é o parabólico, usado para descrever os primeiros resultados experimentais obtidos a partir da configuração de modo casado e de feixe único. O modelo aberrante apresentado após o parabólico e, utilizado neste trabalho, pode ser aplicado para as três configurações experimentais (feixe único, de dois feixes no modo casado ou descasado). Além das expressões analíticas, são apresentados resultados de simulações numéricas que mostram a evolução temporal da lente térmica. Uma análise numérica do limite de validade das expressões analíticas encontradas é também mostrada. No Capítulo 2 temos o arranjo experimental para a TLS na configuração de dois feixes no modo descasado. Além disso são tabeladas as condições experimentais seguidas no caso de cada amostra investigada. No Capítulo 3 apresentamos os fundamentos básicos sobre Cristais

Líquidos e suas propriedades de texturas e forma. No Capítulo 4 mostramos a preparação das amostras, as medidas de  $\eta_L$ , e a análise dos resultados baseada num modelo de resistências térmicas. E por fim apresentamos no Capítulo 5 as conclusões do trabalho e as perspectivas nesta linha de pesquisa



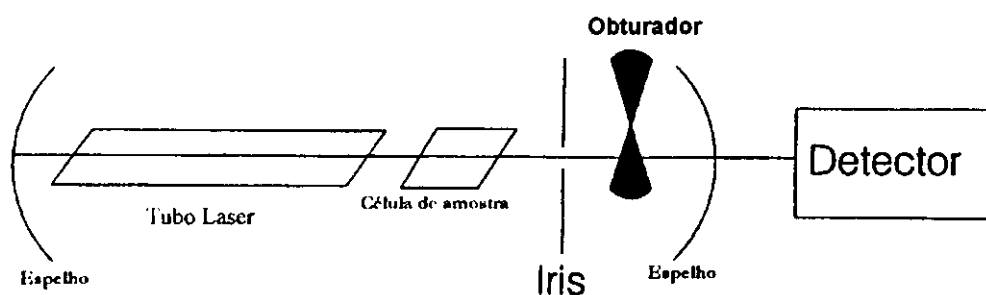
# Capítulo 1: Espectroscopia de Lente Térmica

## 1.1 - Introdução

O efeito de lente térmica (TL) foi descoberto em 1965 nos laboratórios da Bell Telephone. Dentre os pesquisadores estavam os brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto[1.1]. Ao introduzir corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne, eles observaram que a intensidade no centro do laser, no detector, sofria variação na escala de milissegundos. Na década de 70 o efeito extra-cavidade foi observado e as configurações experimentais foram sendo alteradas, desde aquela que utilizava um único laser [1.2] até a de dois lasers na forma descasada [1.3,1.4]. Esta é a mais sensível já utilizada, e caracteriza-se por utilizar um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação. A Espectroscopia de Lente Térmica (TLS) tem como ponto de partida a incidência de um feixe laser de perfil gaussiano em um meio absorvedor. A energia do feixe laser, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada, e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação do índice de refração em função do aquecimento, e conseqüentemente variando o caminho ótico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica, variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), a condutividade e a difusividade térmica.

A formação da lente térmica ocorre através de um transiente que é da ordem de milissegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada [1.5, 1.6]. Neste caso ( $dn/dT$ ) é negativo, e a lente provocará divergência do feixe laser. Em sólidos, ( $dn/dT$ ) pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso de amostras com alta mudança da polarizabilidade eletrônica com a temperatura, ( $dn/dT$ ) pode ser positivo e assim o feixe laser será convergido depois de passar pela amostra. A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente de um fotodiodo, a intensidade do centro do feixe pode ser monitorada e associada à lente formada na amostra, permitindo determinação quantitativa de suas propriedades ópticas e térmicas. Existem dois métodos para se monitorar a intensidade do feixe

laser depois de passar pela lente térmica e atingir o detector: no primeiro, as medidas são realizadas em escala temporal e, no segundo elas são realizadas no estado estacionário. Esta técnica tem sido utilizada com sucesso em estudos de soluções com muito baixa concentração. O limite de detecção alcançado para o coeficiente de absorção óptica é da ordem de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , quatro ordens de grandeza mais sensível que a espectroscopia convencional de transmissão ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Isto fez com que a TLS tenha sido utilizada para a determinação de baixas concentrações de impurezas em água e álcool, com níveis de concentração não obtidos antes. Conforme mencionado acima, desde que foi descoberta, esta técnica vem sofrendo sucessivas modificações em seu arranjo experimental. Nos primeiros experimentos foram utilizados arranjos com apenas um feixe laser (Fig. 1.1), usado tanto para o aquecimento da amostra como para observar a evolução de TL [1.1, 1.2, 1.7]. O uso de dois lasers, um de excitação para produzir a TL, e outro como laser de prova (Fig. 1.2), possibilitou tanto o aumento de sensibilidade quanto de versatilidade desta técnica, permitindo análise simultânea da amostra em diferentes comprimentos de onda [1.8,1.9,1.10], tendo aplicação imediata no levantamento de curvas de absorção óptica. Na configuração de dois feixes, pode-se utilizar o arranjo de modo casado ou modo descasado (Fig. 1.2a e Fig. 1.2b).



*Fig. 1.1: Esquema experimental para a espectroscopia de lente térmica intra-cavidade.*

A configuração de modo descasado consiste na utilização de dois feixes lasers, um para excitação com a cintura na amostra (densidade de potência máxima), e o outro para provar a lente criada em função da absorção, com a amostra na sua posição confocal. O ângulo de inclinação entre os dois feixes, uma novidade recente no sistema, facilita o alinhamento e reduz a quantidade de elementos ópticos tais como divisor de feixe (beam splitter) e filtros no detector para eliminar o laser de excitação. Esta configuração é a mais sensível já encontrada, e

só começou ser utilizada em estudos quantitativos nos últimos anos [1.6]. Já o arranjo de modo casado utiliza dois feixes, com diâmetros iguais na amostra. Na Fig. 1.3 podemos observar um esquema completo do aparato experimental para a TLS em domínio temporal, na configuração de modo descasado. O laser de excitação é focalizado por um conjunto de três lentes convergentes e a amostra é colocada no plano focal da lente L3. As lentes L1 e L2 são utilizadas com o objetivo de minimizar o diâmetro do feixe no obturador a fim de se evitar atraso na resposta do sinal de lente térmica, que seria crítico para o caso de amostras consideradas finas. A exposição da amostra ao laser de excitação é controlada pelo obturador. O laser de prova é atenuado através do filtro 1. A saída do fotodetector 1 é acoplada a um sistema de aquisição de dados que é acionado pelo sinal de referência vindo do fotodetector 2.

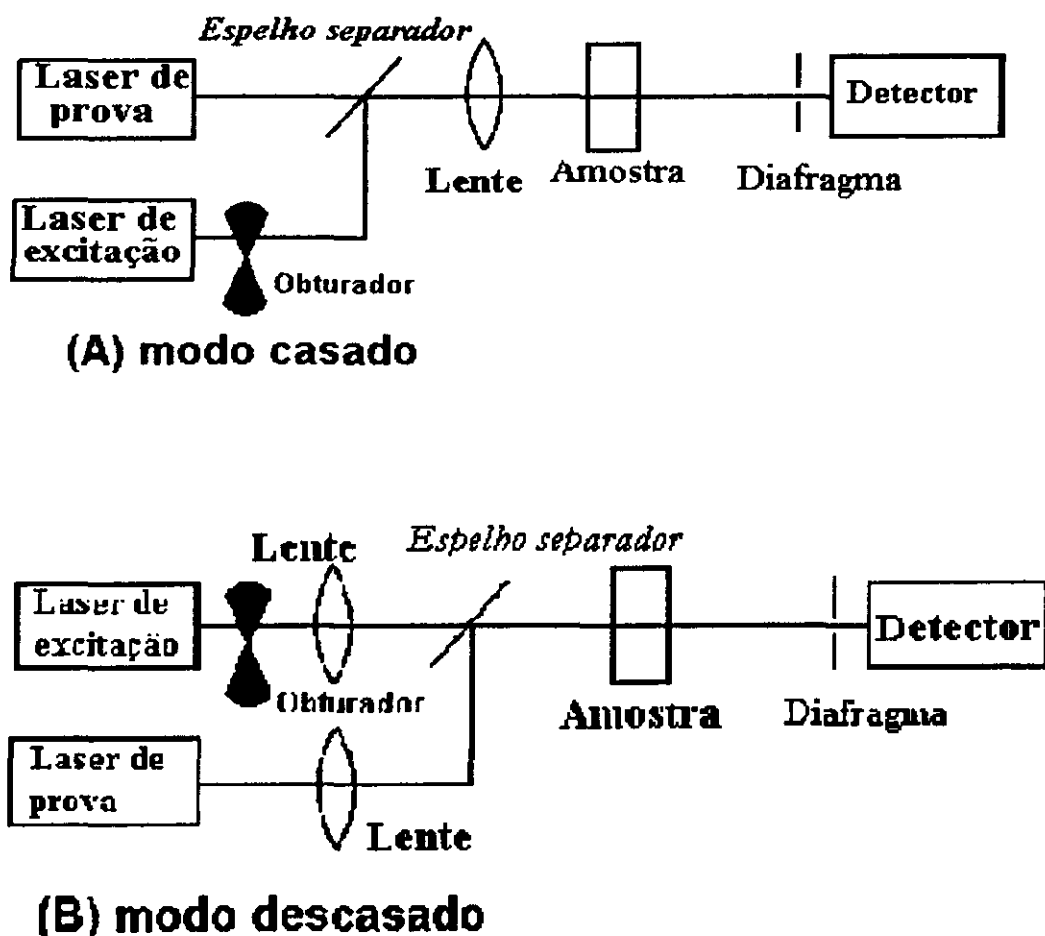


Fig. 1.2: Esquema experimental para a espectroscopia de lente térmica com o uso de dois feixes laser. (a) modo casado; (b) modo descasado.

A utilização da TLS para estudos quantitativos teve início com o desenvolvimento do modelo parabólico, que foi apresentado por Gordon et al [1.1]. Este modelo considera a lente térmica como sendo uma lente fina, ideal e de formato parabólico. Entretanto esta descrição é limitada porque não prevê os anéis de interferência observados no detector durante a formação da lente térmica. Para descrever os anéis de interferência acima citados, um modelo que considera a natureza aberrante da lente térmica foi desenvolvido. Esta contribuição começou com o trabalho de Sheldon et al [1.11] que apresenta o modelo aberrante para as configurações que utilizam um feixe laser ou dois feixes no modo casado. Para o modo descasado o efeito de lente térmica aumenta significativamente à medida que a razão entre o diâmetro do laser de prova e do de excitação é aumentada. O modelo para esta configuração foi apresentado numa série de artigos recentes [1.3, 1.12, 1.13].

Nas seções seguintes trataremos dos diferentes modelos, a saber, o modelo parabólico e o modelo aberrante, sendo este último dividido em dois casos: modo casado e modo descasado.

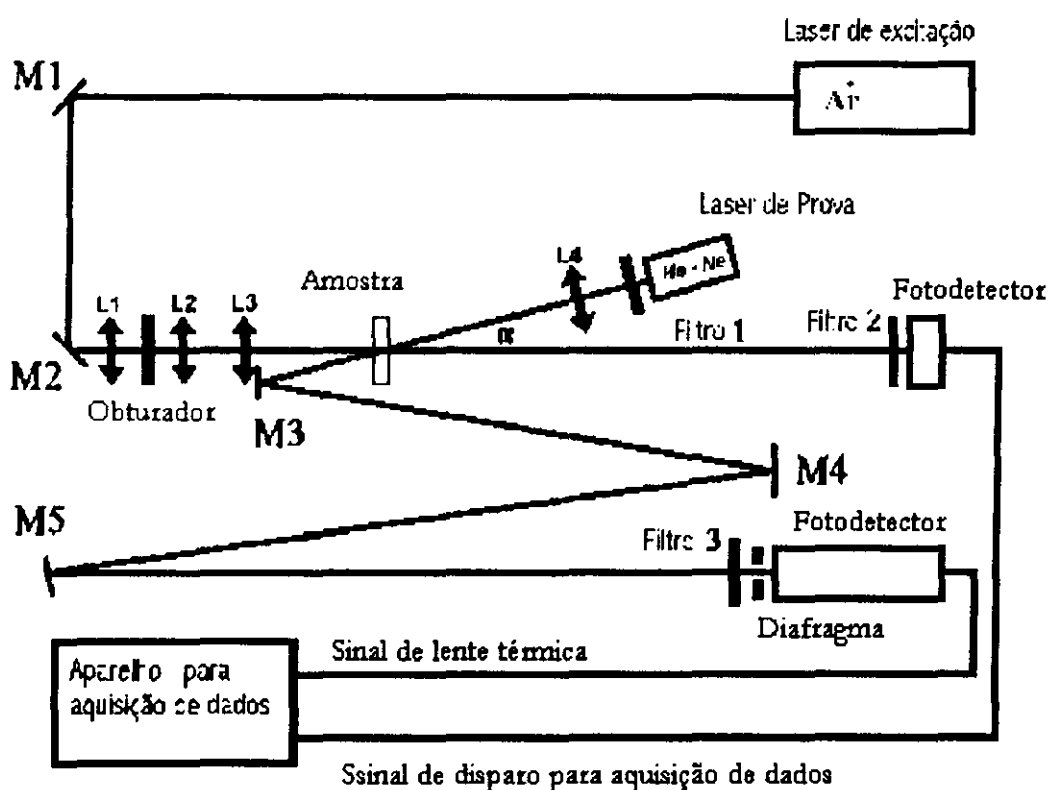


Fig. 1.3: Configuração experimental atual para a TLS de dois feixes (modo descasado).

## 1.2 - Modelo Parabólico

O modelo parabólico, estudado primeiramente por Gordon e colaboradores, considera a amostra, do ponto de vista térmico, como sendo um meio infinito, tanto na direção axial como radial, e a TL formada na amostra como uma lente fina, ideal e de formato parabólico. O nome parabólico tem origem na aproximação parabólica feita sobre a distribuição do índice de refração da amostra.

A variação quadrática no índice de refração da amostra em torno do eixo é representada pela seguinte equação:

$$n(r, t) \cong n_0 \left[ 1 + \delta \left( \frac{r}{\omega_1} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde  $\omega_1$  é o raio do feixe na amostra,  $n_0$  é o índice de refração na amostra antes da incidência do laser e  $\delta$  é dado pela seguinte equação

$$\delta = -\frac{\omega_1^2}{2LF} \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde  $L$  é a espessura da amostra e  $F$  o comprimento focal da TL formada na amostra. Este modelo considera o feixe laser somente até  $r = \omega_1$  contabilizando somente 87% da energia do mesmo. A limitação deste tratamento está no fato de que ele não prevê os anéis de interferência observados experimentalmente durante a formação da TL. A variação no índice de refração da amostra pode ser escrita em função do aumento de temperatura ( $\Delta T$ ):

$$n(r, t) = n_0 + \left( \frac{dn}{dT} \right) \Delta T(r, t) \quad \text{Eq. 1.3}$$

onde  $(dn/dT)$  é a taxa de mudança de  $n$  com a temperatura.

O aumento local  $\Delta T(r, t)$  de temperatura é determinado pela solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico [1.14]:

$$C_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] + k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad \text{Eq. 1.4}$$

onde  $C_p$  é o calor específico,  $\rho$  é a densidade e  $K$  é a condutividade térmica da amostra. O calor gerado pela absorção óptica da amostra por unidade de comprimento e unidade de tempo na posição  $r$  é dado pela seguinte equação:

$$Q(r) = 2\pi r A I(r) \quad \text{Eq. 1.5}$$

onde  $A$  é o coeficiente de absorção da amostra e  $I(r)$  é a intensidade do feixe incidente. A intensidade de um feixe gaussiano  $TEM_{00}$  em função da coordenada radial pode ser escrita como [1.15]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_1^2}\right) \quad \text{Eq. 1.6}$$

onde  $P$  é a potência do laser (de excitação) e  $\omega_1$  é o raio do feixe na amostra (a intensidade cai a  $1/e^2$  quando  $r=\omega_1$ ).

As condições de contorno consideradas pelo modelo parabólico são:  $\Delta T(\infty, t) = 0$  para  $t > 0$  e  $\Delta T(r, 0) = 0$  para  $r < \infty$ . A solução da equação de difusão de calor,  $\Delta T(r, t)$ , para o termo de fonte e as condições de contorno acima, é dada por [1.14]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad \text{Eq. 1.7}$$

sendo a função de Green  $G(r, r', t')$  dada por [1.14];

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4\alpha t'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha t'}\right) \quad \text{Eq. 1.8}$$

onde  $\alpha = \kappa/\rho C$  é a difusividade térmica da amostra,  $I_0$  é a função de Bessel modificada de ordem zero [ $I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$ ]. Substituindo a Eq. 1.8 em 1.7 e integrando-se em  $r'$  de zero a infinito, obtém-se:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2PA}{\pi C \rho \omega_1^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt'$$

Eq. 1.9

onde

$$t_c = \frac{\omega_1^2}{4\alpha}$$

Eq. 1.10

Reescrevendo-se a integral acima em forma de uma série infinita [1.16], chega-se a:

$$\Delta T(r, t) = \frac{PA}{4\pi\kappa} \left\{ \ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-2r^2/\omega_1^2)^n}{nn!} \left[ 1 - \left(\frac{1}{1 + (2t/t_c)}\right)^n \right] \right\}$$

Eq. 1.11

A série acima fornece a elevação de temperatura na amostra para qualquer posição  $r$  e qualquer tempo  $t$ . Na aproximação parabólica, somente o termo de  $m=1$  é considerado na somatória (termos até segunda ordem em  $r$ ). Neste caso, pode-se escrever o aumento de temperatura como [1.1]:

$$\Delta T(r, t) \approx \frac{PA}{4\pi\kappa} \left[ \ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) - \left(\frac{4t}{2t + t_c}\right) \frac{r^2}{\omega_1^2} \right]$$

Eq. 1.12

Substituindo a Eq. 1.12 em 1.3, temos a seguinte expressão para o índice de refração:

$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{PA}{4\pi\kappa} \left[ \ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) - \left(\frac{4t}{2t + t_c}\right) \frac{r^2}{\omega_1^2} \right]$$

Eq. 1.13

Uma vez que a taxa  $dn/dT$  seja pequena, o primeiro termo dentro dos colchetes, independente de  $r$ , contribui com uma parte muito pequena, podendo ser desconsiderado na

Eq. 1.13. Comparando-se a Eq. 1.1, aproximação quadrática da variação no índice de refração, com a Eq. 1.13, encontramos que:

$$\delta = -\frac{1}{n_0} \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{PA}{2\pi k} \frac{2t}{2t + t_c} \quad \text{Eq. 1.14}$$

Substituindo-se a Eq. 1.14 na expressão para a distância focal, definida pela Eq. 1.2, encontramos que a variação no tempo da distância focal  $F$  da lente térmica é dada por:

$$F(t) = \frac{n_0 \pi k \omega_1^2}{PAL \left( \frac{dn}{dT} \right)} \left[ 1 + \frac{t_c}{2t} \right] = F_\infty \left[ 1 + \frac{t_c}{2t} \right] \quad \text{Eq. 1.15}$$

onde

$$F_\infty = \frac{n_0 \pi k \omega_1^2}{PAL \left( dn/dT \right)} \quad \text{Eq. 1.16}$$

onde  $L$  é espessura da amostra.

Considerando-se a amostra na posição confocal  $Z_1 = Z_c = \pi \omega_0^2 / \lambda$  ( $\omega_0$  é o raio do feixe na cintura e  $\lambda$  o comprimento de onda) e a posição do detector  $Z_2 \gg Z_c$  (a cintura do feixe está em  $Z=0$ ), o raio do feixe laser no detector é dado por [1.18]:

$$\omega_2(t) = \omega_2(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c/2t} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \text{Eq. 1.17}$$

onde:

$$\theta = -\frac{PAL}{\lambda \kappa} \frac{dn}{dT} \quad \text{Eq. 1.18}$$

A mudança na intensidade do laser no detector pode ser monitorada usando-se a expressão para a variação da intensidade no centro do feixe, dada por [1.19]:



$$I(t) = I(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c/2t} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right]^2 \right\}^{-1} \quad \text{Eq. 1.19}$$

e o sinal relativo de lente térmica fica sendo:

$$\Delta I = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \theta + \frac{1}{2} \theta^2 \quad \text{Eq. 1.20}$$

Usando-se as Eqs. 1.19 e 1.20 para ajustar os dados experimentais, provenientes do experimento de TL, propriedades térmicas e ópticas da amostra podem ser determinadas. Embora este modelo parabólico tenha permitido a obtenção de parâmetros ópticos e térmicos, ele se mostrou limitado, sobretudo no caso do uso de potências do laser de excitação relativamente elevadas. Assim, o desenvolvimento de um modelo que considera aberrações esféricas na formação da TL foi necessário. Este modelo aberrante será estudado na próxima seção.

### 1.3 - Modelo aberrante

A expressão para a variação da distância focal da lente térmica derivada do modelo parabólico possibilitou a obtenção de uma expressão analítica para a variação de intensidade do laser de prova no detector. Entretanto este modelo não se mostrou preciso, falhando por não considerar aberrações esféricas na TL observadas experimentalmente por alguns autores [1.20, 1.21]

Sheldon [1.11] foi o primeiro a propor um modelo de TL mais realístico que o modelo parabólico, fundamentando-se na teoria de difração de Fresnel. O modelo proposto por Sheldon considera a TL formada na amostra como uma lente de natureza aberrante e não mais de natureza parabólica como proposto por Gordon. Do ponto de vista térmico as mesmas condições de contorno do modelo parabólico são mantidas. Neste modelo, a configuração de dois feixes é explicitada (feixe de excitação e feixe de prova), entretanto o tratamento é feito para o modo casado. Posteriormente o modelo foi aperfeiçoado por J. Shen [1.3, 1.12, 1.13], onde o tratamento para o modo descasado é considerado. O desenvolvimento teórico do modelo aberrante para estas duas configurações segue três passos básicos:

1. Determinar o aumento de temperatura na amostra  $\Delta T(r, t)$ ;
2. Determinar a mudança no índice de refração devida à variação de temperatura;
3. Determinar a intensidade de campo elétrico resultante no detector, via teoria de difração de Fresnel.

### 1.3.1 - Aumento de temperatura na amostra

O aumento local de temperatura  $\Delta T(r,t)$  é dado pelas Eqs. 1.9 ou 1.11. Neste modelo vamos, entretanto, considerar termos de ordem superior na série infinita da Eq. 1.11. A Fig. 1.4 mostra a distribuição de temperatura, em função da coordenada radial, para diversos valores do tempo  $t$  (em função de  $t_c$ ), obtida a partir da solução numérica daquela equação. Na solução numérica todos os termos da série foram considerados, sendo que o corte nos termos mais elevados se deu por critério de convergência.

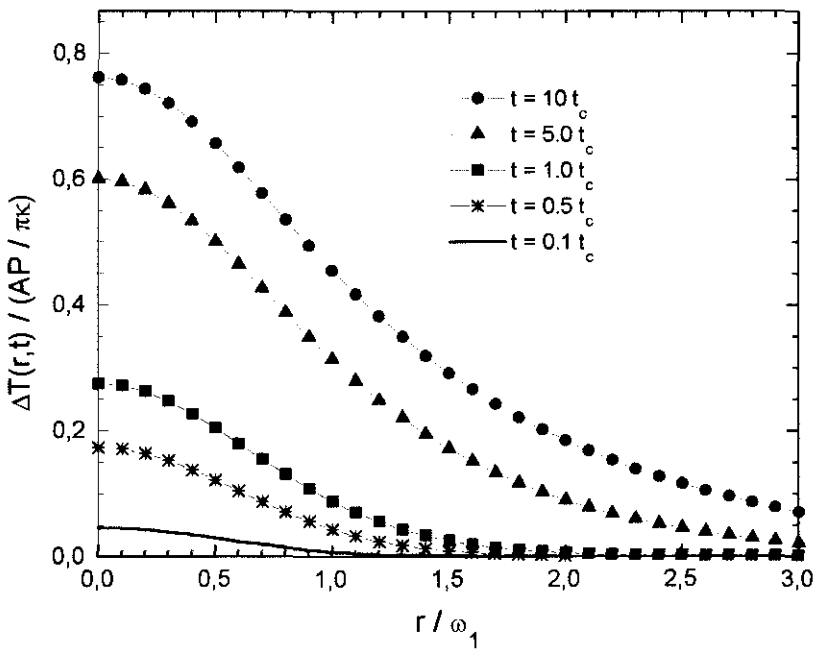


Fig. 1.4: Distribuição de temperatura em função da coordenada radial, para diversos valores do tempo, obtida a partir da Eq. 1.11.

Do gráfico acima pode-se notar que o aumento de temperatura é maior no centro do feixe, tendendo a zero para valores de  $r/\omega_1$  muito maiores do que a unidade. Além disso, a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário quando  $t \gg t_c$ , sendo  $t_c$  a constante característica de tempo térmico. Esta constante representa o tempo

de formação da TL, “refletindo” o tempo que o calor leva para atingir a posição  $r = \omega_1$  na amostra. Embora a Eq. 1.11 seja útil na obtenção do perfil de temperatura, como mostrado na Fig. 1.4 acima, nos cálculos a seguir usaremos a Eq. 1.9 visando encontrar uma solução analítica para o problema.

### 1.3.2 - Mudança no índice de refração

O princípio básico do modelo aberrante é a mudança de caminho óptico sofrida pelo feixe de prova, devida à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra. Esta diferença de fase pode ser encontrada por meio da seguinte expressão:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r_1, z, t) - n(0, z, t)] dz \quad \text{Eq. 1.21}$$

Substituindo a Eq. 1.9 na Eq. 1.3 e em seguida na expressão anterior ficamos com

$$\Phi(r, t) = \frac{4\pi P_{1e} AL dn/dT}{\pi C_p \rho \omega_1^2 \lambda_p} \left[ \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left( 1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) dt' \right] \quad \text{Eq. 1.22}$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do laser de prova e  $P_{1e}$  é a potência do laser de excitação na posição  $Z_1$ . Recuperando as equações

$$\theta = -\frac{P_{1e} AL dn/dT}{\kappa \lambda_p} \quad \text{Eq. 1.23}$$

$$e, \quad t_c = \frac{\omega_1^2}{4\alpha} \quad \text{Eq. 1.23a}$$

utilizando - as para reescrever a Eq. 1.22, temos a seguinte expressão para a diferença de fase das frentes de onda do laser de prova:



$$U_p(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1\right) \exp\left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right]$$

Eq. 1.26

onde  $\Phi$  é a diferença de fase induzida pela lente térmica. A amplitude complexa de campo elétrico, incidente no detector, é uma superposição das ondas provenientes de todos os pontos do plano de saída da amostra, sendo dada por [1.11, 1.15, 1.16]:

$$U(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, z_1) \left(\frac{1 + \cos \alpha}{2}\right) \exp \frac{\left([i(2\pi/\lambda_p)] \bar{z}_2 - \vec{r}\right)}{|\bar{z}_2 - \vec{r}|} r dr d\theta$$

Eq. 1.27

Esta equação é chamada integral de difração (Fresnel- Kirchhoff), onde o fator  $U_p(r, z_1)$  é a amplitude complexa de campo elétrico da onda, no plano de saída da amostra. O termo  $\left(\frac{1 + \cos \alpha}{2}\right)$  é o fator de inclinação da onda e o terceiro termo é a atenuação da amplitude e variação da fase com a distância. Desde que  $z_2 \gg r$  podemos fazer a seguinte aproximação:

$$|\bar{z}_2 - \vec{r}| \approx z_2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{z_2^2}\right) \approx z_2; \quad \left(\frac{1 + \cos \alpha}{2}\right) \approx 1$$

Eq. 1.28, Eq. 1.29

de maneira que o termo exponencial da Eq. 1.27 possa ser escrito como:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\bar{z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2}\right)$$

Eq. 1.30

e substituindo a Eq. 1.30 na Eq. 1.27 ficamos com a seguinte expressão para a integral de difração:

$$U(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \frac{1}{z_2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, z_1) \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2}\right)\right] r dr d\theta$$

Eq. 1.31

Integrando-se a Eq. 1.31 em  $\theta$ , obtemos :

$$U(z_1 + z_2, t) = B \int_0^{\infty} U_p(r, z_1) \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{r^2}{z_2} \right) \right] r dr$$

Eq. 1.32

onde

$$B = i \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{1}{z_2} \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 \right]$$

Eq. 1.32a

e uma vez determinada a integral de difração, Eq. 1.32, podemos encontrar a intensidade do laser de prova no detector. A intensidade no centro do detector é dada pelo módulo quadrado do campo elétrico resultante na posição  $Z_1$

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$$

Eq. 1.33

## 1.4 - Modelo aberrante para TLS de dois feixes

Historicamente o primeiro modelo teórico de lente aberrante foi desenvolvido por J. Sheldon, porém este modelo não deixou explícito no seu desenvolvimento teórico o uso de dois feixes no experimento. Este modelo foi destinado para o arranjo experimental de feixe único ou dois feixes com mesmo raio na amostra. Em função das observações experimentais de que o sinal de TL no detector cresce com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra, J. Shen propôs um modelo considerando os dois feixes na amostra. Este modelo recebe o nome de modelo aberrante de dois feixes para a configuração de modo descasado, sendo mais recente e mais geral que o modelo aberrante apresentado por J. Sheldon, contemplando a condição em que os dois lasers incidem na amostra com diâmetros diferentes.

J. Shen, similarmente ao modelo de Sheldon, considera a amostra localizada na posição  $Z_1$ , geralmente dada por  $\sqrt{3}Z_c$  (a origem em  $z$  está na cintura do feixe de prova), local em que o sinal de TL é maior. A diferença básica entre o modelo teórico para a TLS de dois feixes proposto por J. Shen e o modelo de feixe único proposto por J. Sheldon, está no fato de que, ao desenvolver o modelo aberrante de TL infinita, J. Shen introduziu uma mudança de variável, conveniente, considerando os dois feixes na amostra. Deste modo, este modelo apresenta uma expressão para a mudança de fase e para integral de difração mais geral que a



refere-se à situação em que o diâmetro do laser de prova é maior que o diâmetro do laser de excitação. Toma-se a seguinte razão

$$m = \left( \omega_{1p} / \omega_1 \right)^2 \quad \text{Eq. 1.34}$$

como uma variável para representar a razão entre os raios dos feixes laser de prova e de excitação, na amostra, e

$$g = \left( r / \omega_{1p} \right)^2 \quad \text{Eq. 1.35}$$

para representar a relação entre uma posição radial da amostra e o raio do feixe laser de prova. Multiplicando a Eq. 1.34 pela Eq. 1.35 obtemos a relação:

$$mg = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_1} \right)^2 \left( \frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 = \left( \frac{r}{\omega_1} \right)^2 \quad \text{Eq. 1.36}$$

e agora substituindo o termo  $r/\omega_1$  da Eq. 1.24 por  $mg$  temos a seguinte expressão para a diferença de fase

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left( 1 - \exp \left( - \frac{2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right) dt' \right] \quad \text{Eq. 1.37}$$

Neste ponto, o desenvolvimento teórico de J. Shen diferencia-se do apresentado por J. Sheldon pelo fato de que este considera o termo  $r/\omega_1$  como  $u$  e resolve a integral de difração em  $du$  e não em  $dg$  como no modelo de J. Shen. Com esta mudança J. Shen deixa explícito no desenvolvimento teórico os dois feixes na amostra, tomando  $m$  como um parâmetro da configuração experimental. A Eq. 1.37 nos permite obter a distribuição de fase normalizada na TL em função do tempo (Fig. 1.7) e também da posição radial (Fig 1.8).

Conforme previsto pela equação Eq. 1.37 a diferença de fase induzida nas frentes de onda do laser de prova, devido à dependência radial do índice de refração, depende



explicitamente do parâmetro  $m$  e do tempo  $t$ . É facilmente visto na Fig. 1.7 que a fase aumenta em função do valor de  $m$ , refletindo um aumento na sensibilidade da TL com respeito ao tamanho do raio do laser de prova incidente na amostra. O acréscimo na diferença de fase em função de  $m$  se desenvolve com o aumento do diâmetro do laser de prova em relação ao diâmetro do laser de excitação no interior da amostra, de modo que as frentes de onda mais externas do feixe de prova sofrem maior mudança na fase, se comparada à fase do centro do feixe. Vale lembrar que a lente térmica é considerada infinita, de modo que a variação no índice de refração vai além do raio do laser de excitação (na amostra).

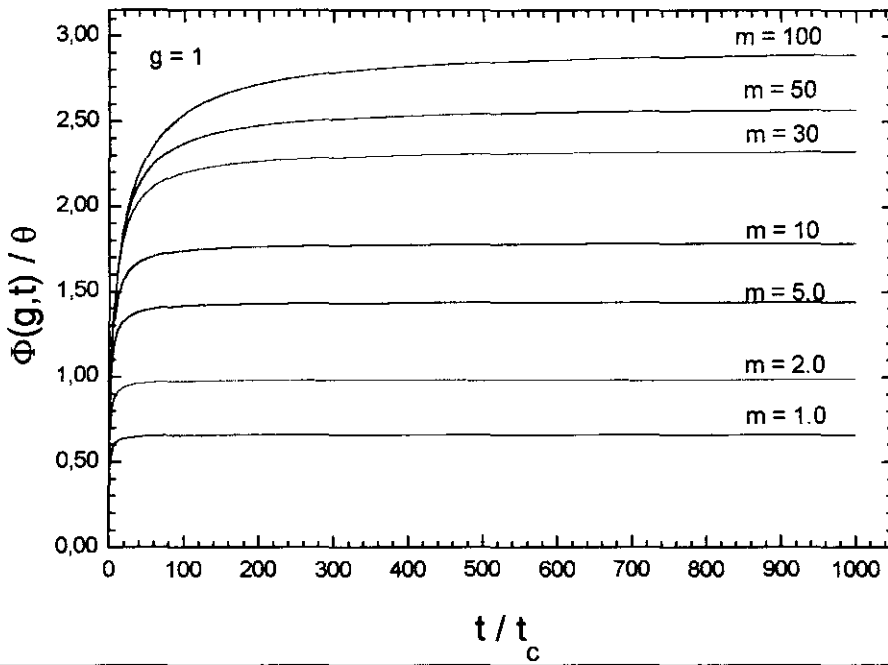


Fig. 1.7: Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função do tempo para vários valores de  $m$ .

Outra informação que podemos obter na Fig. 1.7 é o tempo de aquisição de dados no experimento de TLS. Observa-se que no modo descasado ( $m \approx 50$ ) necessitamos de aproximadamente um tempo  $t = 100t_c$  para atingir 90% do valor da fase no estado estacionário, enquanto que no modo casado ( $m = 1$ ) necessitamos somente de  $t = 10t_c$ . Isto nos diz que à medida que  $m$  aumenta, o tempo para atingir a condição de estado estacionário é maior. Isto ocorre porque a área da amostra que é provada é tanto maior quanto for maior o valor de  $m$ . Por outro lado, tais tempos de aquisição de dados são válidos somente quando não ocorre fluxo axial de calor da amostra para o meio exterior.

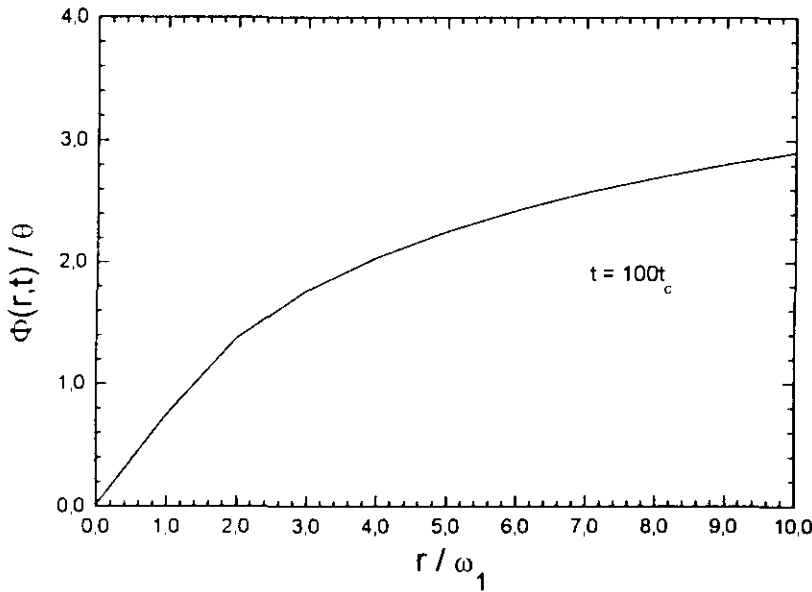


Fig. 1.8: Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função da posição radial na amostra para um tempo  $t = 100 t_c$ .

Observa-se ainda, que a taxa de aumento na fase fica menor à medida que os valores de  $m$  vão ficando muito grandes. E por fim, verifica-se na Fig. 1.7, que as pequenas variações no valor de  $m$ , quando  $m$  é pequeno, devem induzir variações no sinal da lente térmica. Ou seja, a sensibilidade do experimento para qualquer distúrbio no diâmetro do laser de prova como do laser de excitação, devido a fluxos de ar ou pequenas vibrações na amostra é maior quando  $m$  é pequeno.

#### 1.4.1 - Propagação do laser de prova até o detector

A amplitude complexa de campo elétrico resultante incidente no centro do detector é dada pela integral de difração:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = B_1 \int_0^\infty \exp \left[ -i \left( \frac{\pi r^2}{\lambda_p R_p} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} - \frac{\pi^2}{\lambda_p Z_2} \right] r dr$$

Eq. 1.38

onde

$$B_1 = i \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{lp}} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right)$$

Entretanto fazendo-se a mudança de variável

$$g = \left( r / \omega_{1p} \right)^2 \quad \text{e} \quad dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr$$

podemos reescrever a Eq. 1.38 da seguinte forma :

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp\left\{-g - i[Vg + \Phi]\right\} dg$$

Eq. 1.39

onde :

$$V = \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) \quad \text{e} \quad C = \frac{1}{2} \omega_{1p}^2 B_1$$

e da óptica de propagação de feixes gaussianos, temos que  $\omega_{1p}$ ,  $R_{1p}$  e  $Z_c$  ( $Z_c$  é a distância confocal, posição em que o raio de curvatura das frentes de onda é máximo) [1.15]

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{op}^2 \left[ 1 + (Z_1/Z_c)^2 \right] \quad \text{Eq. 1.40}$$

$$R_{1p} = (Z_1^2 + Z_c^2) / Z_1 \quad \text{Eq. 1.41}$$

$$Z_c = \pi \omega_{op}^2 / \lambda_p \quad \text{Eq. 1.42}$$

Substituindo as Eqs. 1.40, 1.41 e 1.42 no segundo termo da exponencial da Eq. 1.39 podemos fazer a seguinte simplificação

$$V = \frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left( \frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1)$$

Eq. 1.43

onde

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}$$

Considerando o detector na posição  $Z_2 \gg Z_c$  encontramos que

$$V' \cong V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad \text{Eq. 1.44}$$

o que nos permite simplificar a integral de difração na seguinte forma :

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] \exp[-i\Phi(g, t)] dg \quad \text{Eq. 1.45}$$

A solução desta integral não é trivial, porém podemos resolvê-la analiticamente fazendo uma aproximação na exponencial da fase. Sendo  $\Phi \ll 1$  fazemos a seguinte expansão:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad \text{Eq. 1.46}$$

Substituindo a Eq. 1.46 na integral de difração dada pela Eq. 1.45, temos que :

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg \quad \text{Eq. 1.47}$$

e substituindo a expressão para a distribuição de fase relativa, Eq. 1.37, na Eq. 1.47 temos :

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \left( 1 - i \frac{\theta}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left( 1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) dt' \right] \right) \exp[-(1 + iV)g] dg dt' \quad \text{Eq. 1.48}$$

Realizando a integração primeiro em g e depois em t, e usando algumas relações de arctan e ln [1.16, 1.17], temos a seguinte expressão como solução desta integral:

$$U(z + z_2, t) = \left( \frac{C}{1 + iV} \right) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1 + 2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) + i \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 1.49}$$

A intensidade total no centro do detector é dada tomando-se o módulo quadrado do campo elétrico, nos dando a seguinte expressão para descrever a variação de intensidade no centro do laser de prova no detector:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}$$

Eq. 1.50

onde;

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2$$

é a intensidade do laser de prova no detector antes da formação da TL na amostra.

Na configuração de feixe único ou modo casado o raio do laser de prova deve ser igual ao raio do feixe laser de excitação na amostra, fornecendo o valor  $m = 1$ . Fazendo  $m = 1$  na Eq. 1.50 ficamos com a seguinte expressão para descrever a variação de intensidade do laser de prova no detector para a configuração de modo casado:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2V}{[3^2 + V^2](t_c/2t) + 3 + V^2} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{[1 + 2/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{3^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}$$

Eq. 1.51

Esta é a expressão derivada no modelo aberrante com feixe único apresentado por J. Sheldon em 1982. Constata-se experimentalmente que as equações 1.50 e 1.51 ajustam os pontos experimentais somente quando o segundo termo é desconsiderado, principalmente para valores de  $m > 1$ . A influência do segundo termo nestas eqs. será discutida na secção 1.4.3. Deste modo ficamos com a seguinte expressão para ajuste dos dados experimentais para a configuração descasada:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2$$

Eq. 1.52

e, para a configuração casada:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2V}{3 + V^2 + (9 + V^2)t_c/2t} \right] \right]$$

Eq. 1.53

Estas expressões mostram-se bastante úteis em medidas de resolução temporal. Estas equações também permitem medidas de estado estacionário simplesmente fazendo  $t$  tender ao infinito. Isto dá as seguintes expressões para lente térmica de estado estacionário (configuração de dois feixes no modo descasado):

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2$$

Eq. 1.54

e para o modo casado:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2V}{3 + V^2} \right) \right]$$

Eq. 1.55

Para garantir uma melhor adequação da teoria aos dados experimentais os seguintes requisitos devem ser satisfeitos em qualquer uma das duas configurações, casada ou descasada:

- i) Espessura da amostra com dimensões menores que uma ou duas distâncias confocais, tanto do laser de prova como do laser de excitação.
- ii) A dimensão radial da amostra grande em relação ao diâmetro do laser de excitação.
- iii) Laser de excitação de baixa potência, a fim de se evitar correntes de convecção no interior da amostra (no caso de amostras fluídas).
- iv) Taxa de mudança  $dn/dT$  constante no interior da amostra.
- v) Potência do laser de prova mais baixa que a potência do laser de excitação, evitando-se a formação de uma lente térmica estacionária adicional.

Uma vez satisfeitas estas condições podemos realizar o experimento de TLS, ajustar os pontos experimentais, encontrar os valores para  $\theta$  e  $t_c$  e consequentemente tirar

propriedades térmicas ou ópticas da amostra de interesse, realizando medidas transientes ou de estado estacionário.

### 1.4.2 - Forma da curva para o sinal de TL

A forma da curva do sinal de lente térmica depende principalmente do sinal de  $dn/dT$  podendo ter concavidade voltada para cima ( $dn/dT < 0$ ) ou concavidade voltada para baixo ( $dn/dT > 0$ ). Na figura abaixo (Fig. 1.9) temos uma simulação para uma amostra com  $dn/dT < 0$ . Qualquer mudança na absorção óptica ou condução térmica pode mudar a forma da curva do sinal de resolução temporal. Quando a absorção óptica aumenta,  $\theta$  cresce refletindo um aumento na diferença de fase, resultando em grande distorção nas frentes de onda do feixe de prova e consequentemente um decréscimo na intensidade do centro do mesmo. Na Fig. 1.9 podemos observar como o sinal de TL varia em função de  $t_c$ , e na Fig. 1.10 podemos observar como o sinal de TL varia em função de  $\theta$ .

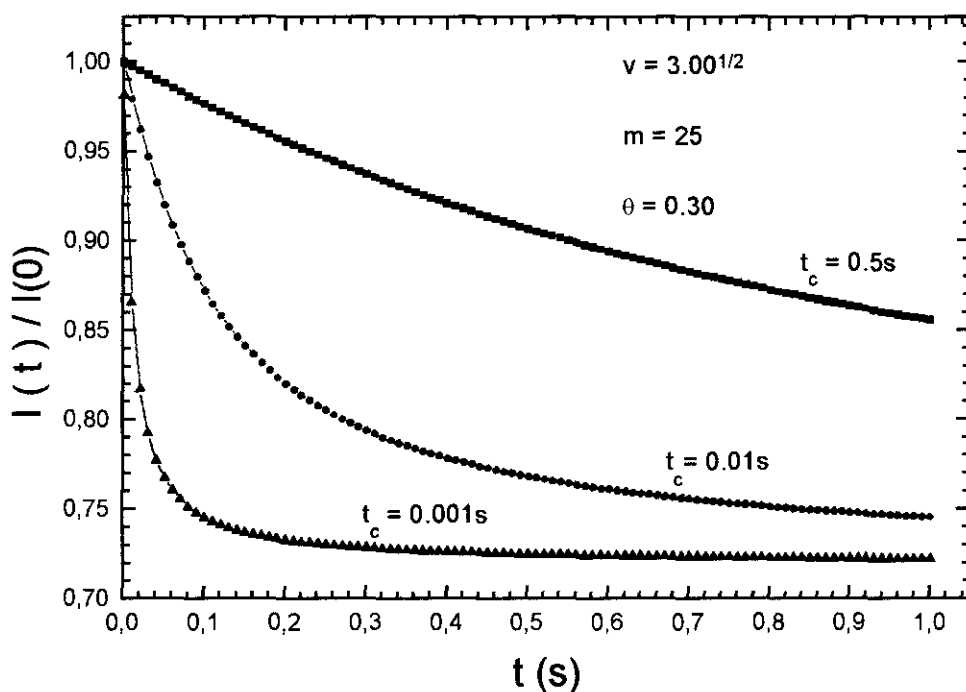


Fig. 1.9: Simulação numérica, via Eq. 1.52, para a variação do transiente de TL em uma amostra com  $dn/dT < 0$ , para diferentes valores de  $t_c$ .

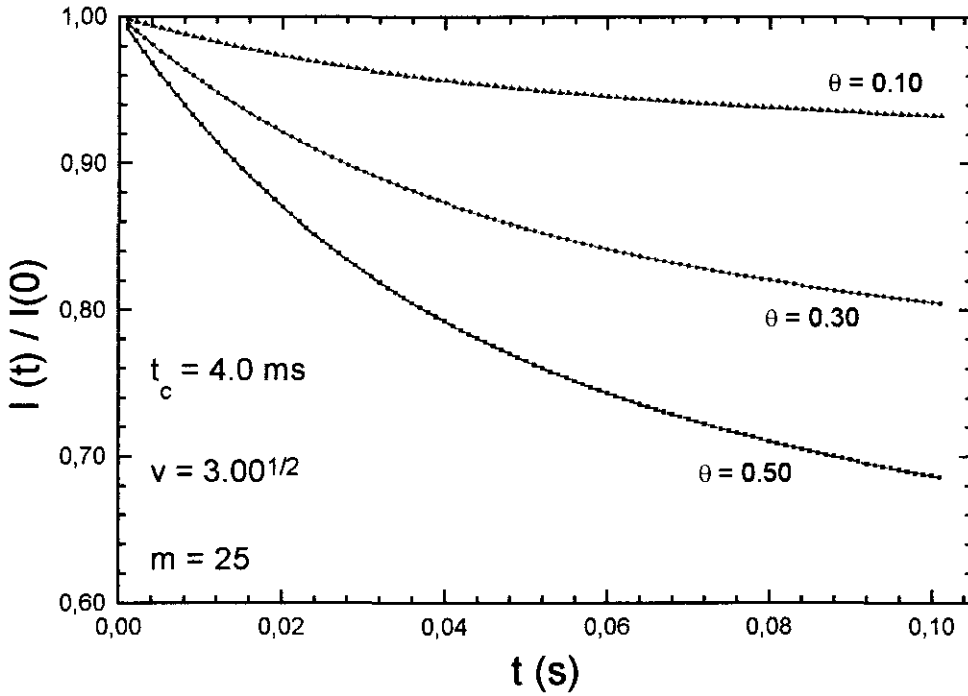


Fig. 1.10: Simulação numérica, via Eq. 1.52, para a variação do transiente de TL em uma amostra com  $dn/dT < 0$ , para diferentes valores de  $\theta$ .

### 1.4.3 - Justificativa para a solução $I(t)$

Toda a informação a respeito da amplitude complexa de campo elétrico no detector é dada pela integral de difração, mas infelizmente esta integral é muito difícil de ser resolvida. Afim de facilitar a solução desta integral fez-se uma expansão exponencial na Eq. 1.49. Nas figuras Fig. 1.11 e 1.12, abaixo, temos simulações para a resolução temporal da TL, obtida através da equação de  $I(t)$ , que conserva o termo  $\ln$  (Eq. 1.50) e a expressão que não conserva este termo (Eq. 1.52).

As figuras Fig. 1.11 e Fig. 1.12 nos mostram que para valores pequenos de  $m$  e  $\theta$ ,  $m < 5$  e  $\theta < 1$ , as curvas previstas pelas Eq. 1.50 e 1.52 se aproximam bastante. Entretanto, para valores de  $m > 5$  elas apresentam grande divergência na forma da curva, inviabilizando os ajustes dos dados experimentais.



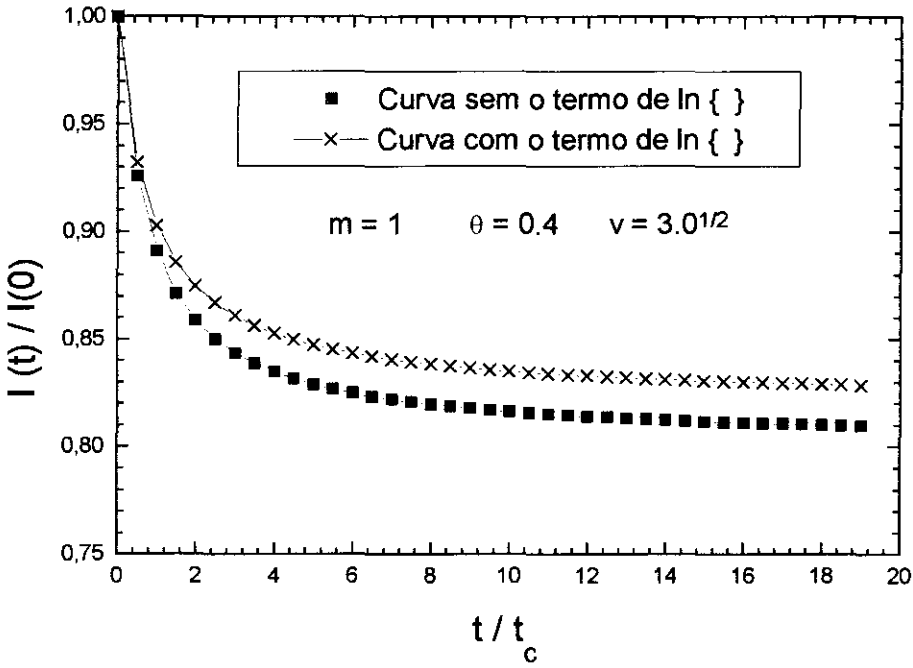


Fig. 1.11: Simulação numérica para a intensidade do laser de prova no centro do detector para uma amostra com  $dn/dT < 0$ , mostrando a diferença entre as Eq. 1.50 e Eq. 1.52 na configuração casada.

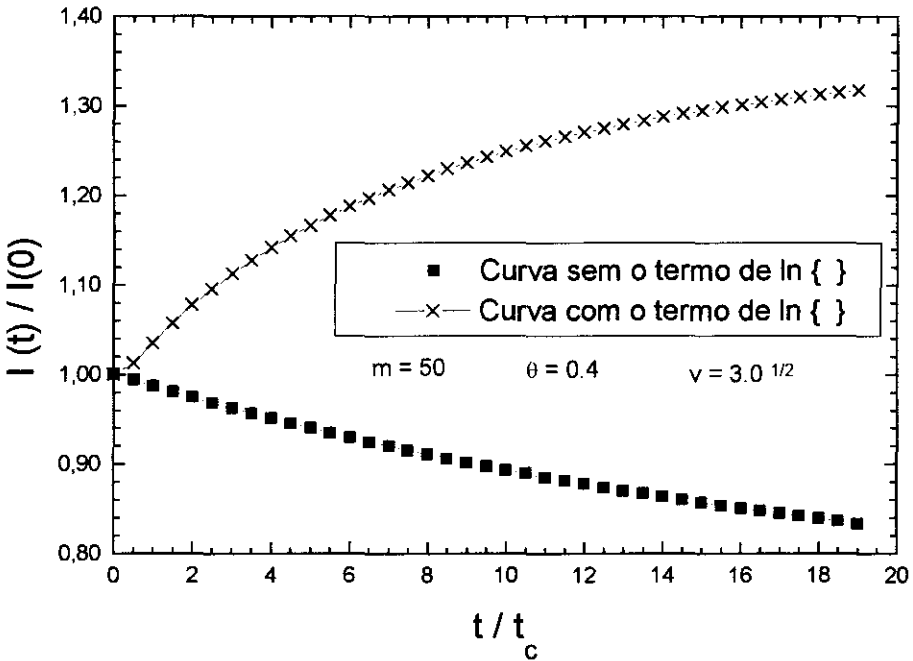


Fig. 1.12: Simulação numérica para a intensidade do laser de prova no centro do detector para uma amostra com  $dn/dT < 0$ , mostrando a diferença entre as Eq. 1.50 e Eq. 1.52 na configuração descasada.

A expansão feita para  $\Phi(g, t) \ll 1$  incluindo termos de ordem maior que um é dada por :

$$\text{Exp}[-i\Phi(g, t)] = 1 - [i\Phi(g, t)] + \frac{1}{2}[i\Phi(g, t)]^2 - \frac{1}{6}[i\Phi(g, t)]^3 + \dots$$

Eq. 1.56

Entretanto, no desenvolvimento da integral de difração considerou-se a condição  $\Phi(g, t) \ll 1$ , e resolveu-se a integral de difração somente com expansão na fase até primeira ordem, desprezando-se os termos de ordem maior. Simulações computacionais considerando a integral de difração com expansão exponencial na fase até quarta ordem nos mostram que, à medida que se considera todos os termos na expansão da fase o segundo termo da Eq. 1.50 vai reduzindo-se a zero, de modo que a curva prevista por esta equação vai se aproximando cada vez mais da curva prevista pela Eq. 1.52, indicando que o termo  $\ln$  deve ser cancelado na solução analítica mostrada na Eq. 1.50. Este cancelamento justifica-se como uma compensação da desconsideração dos termos de alta ordem na expansão exponencial ao se resolver a integral de difração analiticamente.

## 1.5 - Modelo 2D de Lente Térmica Finita

O tratamento do modelo aberrante apresentado até agora não é adequado para estudos de amostras finas sob o ponto de vista térmico, pois neste caso pode haver fluxo de calor na direção de propagação do laser, não considerado no desenvolvimento inicial deste modelo teórico. Nos trabalhos [1.12, 1.13] foram estabelecidos condições de contorno de modo a considerar a amostra finita do ponto de vista térmico, porém estas considerações não permitem expressões finais viáveis para ajuste de dados experimentais devido à complexidade das séries infinitas encontradas. No entanto, simulações são feitas a fim de encontrar uma região de convergência entre a expressão analítica do modelo aberrante infinito e a expressão encontrada nestes modelos aberrantes finitos.

O objetivo desta seção é apresentar o modelo aberrante 2D de TL finita, na configuração descasada. Este tratamento é na verdade uma complementação ao modelo aberrante infinito, pois ele considera o mesmo tratamento teórico anterior, porém toma condições de contorno mais realísticas para a direção radial da amostra. Em seção posterior a direção axial será incluída, e assim a amostra será considerada como tridimensional (3D) do ponto de vista térmico. O modelo 3D é o mais completo, mas apresenta o inconveniente de não permitir uma expressão de ajuste analítica.

### 1.5.1 - Desenvolvimento do modelo 2D radial finito

O desenvolvimento do modelo 2D de raio finito segue os três passos básicos apresentados no modelo 2D de raio infinito, diferenciando-se por tomar outras condições de contorno na equação de difusão de calor. Estas novas condições de contorno, quando aplicadas na equação de difusão de calor, nos fornece outra solução para a elevação radial de temperatura  $\Delta T(r,t)$ . Consequentemente teremos novas equações, tanto para a diferença de fase como para a integral de difração, difíceis de serem trabalhadas analiticamente.

Na figura abaixo temos a disposição da célula de amostra em duas dimensões considerando o raio finito:

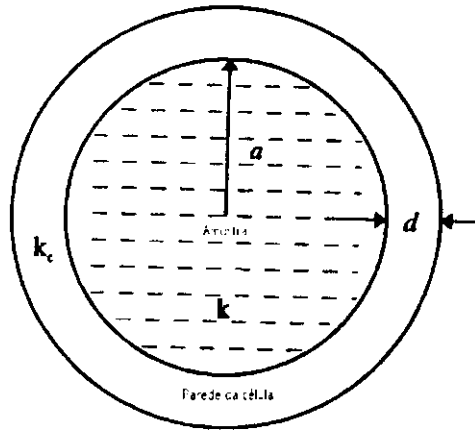


Fig. 1.13: Diagrama em corte da amostra e célula de amostra para o modelo 2D radial finito (2 dimensões).

onde  $a$  é o raio da amostra,  $d$  é espessura da parede da célula,  $k$  é a condutividade térmica da amostra e  $k_c$  é a condutividade térmica da parede.

As condições de contorno são: continuidade de temperatura e fluxo de calor nas interfaces de fronteira da célula de amostra, representadas pelas equações abaixo:

$$\Delta T_{rf}(r_1, 0) = 0 \quad (r_1 > 0) \quad \text{Eq. 1.57}$$

$$\Delta T_{rf}(a, t) = \Delta T_c(a, t) \quad \text{Eq. 1.58}$$

$$\Delta T_c(a + d, t) = \Delta T_a(a + d, t) \quad \text{Eq. 1.59}$$

$$k \frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_{rf}(r_1, t)] = k_c \frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_c(r_1, t)] \quad (r_1 = a) \quad \text{Eq. 1.60}$$

$$k_c \frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_c(r_1, t)] = k_a \frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_a(r_1, t)] \quad (r_1 = a + d) \quad \text{Eq. 1.61}$$

onde os índices  $r_f$ ,  $c$  e  $a$  representam a região da amostra (raio finito), a parede da célula e o meio ambiente externo ( $a_r$ ), respectivamente.

Considerando a espessura da parede fina, desconsiderando a capacidade térmica da parede e usando a definição de derivada temos a seguinte equação[1.12]:

$$\frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_c(r_1, t)] \approx \frac{\Delta T_c(a + d, t) - \Delta T_c(a, t)}{(a + d) - a} \quad \text{Eq. 1.62}$$

$$(r_1 = a ; \Delta T_a[(a+d), t] = 0)$$

Supondo aproximadamente zero o acréscimo de temperatura no ar chegamos à seguinte condição de fluxo na fronteira  $r = a$  [1.14, 1.23]:

$$\frac{\partial}{\partial r_1} [\Delta T_{rf}(r_1, t)] + h [\Delta T_{rf}(r_1, t)] = 0 \quad (r_1 = a) \quad \text{Eq. 1.63}$$

onde:

$$h = \frac{k_c}{kd} \quad \text{Eq. 1.64}$$

é uma constante que depende das propriedades térmicas da parede e também da amostra, podendo minimizar o fluxo radial de calor.

A função de Green para estas condições de contorno é dada por [1.14]:

$$G(r_1, r_1', t) = \frac{1}{\pi \alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha \alpha_n^2 t} \frac{\alpha_n^2 J_0(\alpha_n r_1) J_0(\alpha_n r_1')}{(h^2 + \alpha_n^2) J_0^2(\alpha_n a)} \quad \text{Eq. 1.65}$$

$$\text{sendo } \alpha_n \text{ as raízes positivas da equação } \alpha_n J_1(\alpha_n a) - h J_0(\alpha_n a) = 0, \quad \text{Eq. 1.66}$$

$\alpha$  é a difusividade térmica,  $J_0$  e  $J_1$  representam as funções de Bessel de ordem zero e de primeira ordem.

A elevação de temperatura na amostra para o modelo 2D radial finito pode ser encontrada com o auxílio da Eq. 1.7. Fazendo-se as respectivas substituições, ficamos com a seguinte equação para o aumento de temperatura na amostra:

$$\Delta T(r_1, t) = \frac{4 P_{1c} A}{\pi k \omega_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{x_n r_1}{p \omega_1}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_n^2 t}{4 p^2 t_c}\right)\right]}{\left[(p \omega_1 h)^2 + x_n^2\right] J_0^2(x_n)} \times \int_0^{p \omega_1} \exp\left(-\frac{2 r_1'^2}{\omega_1^2}\right) J_0\left(\frac{x_n r_1'}{p \omega_1}\right) r_1' dr_1'$$

Eq. 1.67

sendo  $x_n = \alpha \alpha_n$

Eq. 1.68

e

$$\alpha = p \omega_1$$

Eq. 1.69

Analogamente ao desenvolvimento do modelo 2D infinito, a expressão para a diferença de fase no modelo 2D finito é encontrada a partir da definição de variação de caminho óptico. O modelo 2D radial finito apresenta a seguinte equação para a diferença de fase:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{8\theta}{\omega_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{x_n^2 t}{4 p^2 t_c}\right)\right] \left[1 - J_0\left(\frac{x_n r_1}{p \omega_1}\right)\right]}{\left[(p \omega_1 h)^2 + x_n^2\right] J_0^2(x_n)} \times \int_0^{p \omega_1} \exp\left(-\frac{2 r_1'^2}{\omega_1^2}\right) J_0\left(\frac{x_n r_1'}{p \omega_1}\right) r_1' dr_1'$$

Eq.1.70

que só pode ser tratada numericamente, devido à presença da somatória. A integral de difração neste modelo é escrita como:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{p \omega_1} \exp\left[-(1 + iV)g - i\Phi(g, t)\right] dg$$

Eq. 1.71

e consequentemente a expressão para a intensidade no detector pode ser derivada.

Encontrar uma solução analítica para a integral de difração no modelo 2D finito não é trivial, devido à complexidade das somatórias na Eq. 1.70, porém mesmo sem a solução analítica importantes conclusões podem ser tiradas a partir de simulações e comparações

numéricas com a distribuição de temperatura e de diferença de fase previstas pelo modelo de lente térmica de raio finito. Um desenvolvimento numérico das equações nos permite estabelecer uma razão entre o diâmetro da amostra e o diâmetro do feixe laser que evite mudança significativa na distribuição de temperatura. Encontrado este limite, podemos por comparação verificar a validade da expressão  $I(t)$  apresentada no modelo 2D infinito em relação ao modelo radial finito.

### **1.5.2 - Simulações numéricas para o modelo 2D radial finito**

Nas próximas figuras temos comparações numéricas entre o modelo de raio finito e infinito. Os valores usados para calcular  $h$  nas simulações numéricas referentes ao tratamento de raio finito são  $k_c = 1.38 \times 10^{-2} \text{ (W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$  para a cubeta de quartzo,  $k = 2.02 \times 10^{-3} \text{ (W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$  para o metanol,  $d = 0.150 \text{ (cm)}$ ,  $\omega_1 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ (cm)}$ ,  $\lambda_p = 6.328 \times 10^{-5} \text{ (cm)}$  e  $Z_2 = 100 \text{ (cm)}$ . A parte fundamental para as simulações numéricas é a determinação das raízes da Eq. 1.66 necessárias para a convergência das séries. Na média, 25 raízes foram necessárias para a convergência das séries. Outra maneira de cálculo restringe-se ao uso de um algoritmo com convergência assumida quando a magnitude do  $n$ -ésimo termo for menor que  $1.00 \times 10^{-4}$  vezes o valor parcial da soma até o termo  $(n-1)$  [1.26].

Observando a Fig. 1.14, verificamos que a distribuição de temperatura no modelo infinito se aproxima da distribuição prevista pelo modelo finito somente para tempos menores que  $10t_c$  (neste caso, uma amostra com raio  $a = 2.5\omega_1$ ), divergindo totalmente com a evolução temporal. Porém, aumentando-se o raio da amostra para  $p = 10\omega_1$ , Fig. 1.15, temos que a mesma passa a ficar infinita sob o ponto de vista térmico e as duas distribuições de temperatura concordam até tempos da ordem de  $100t_c$ .

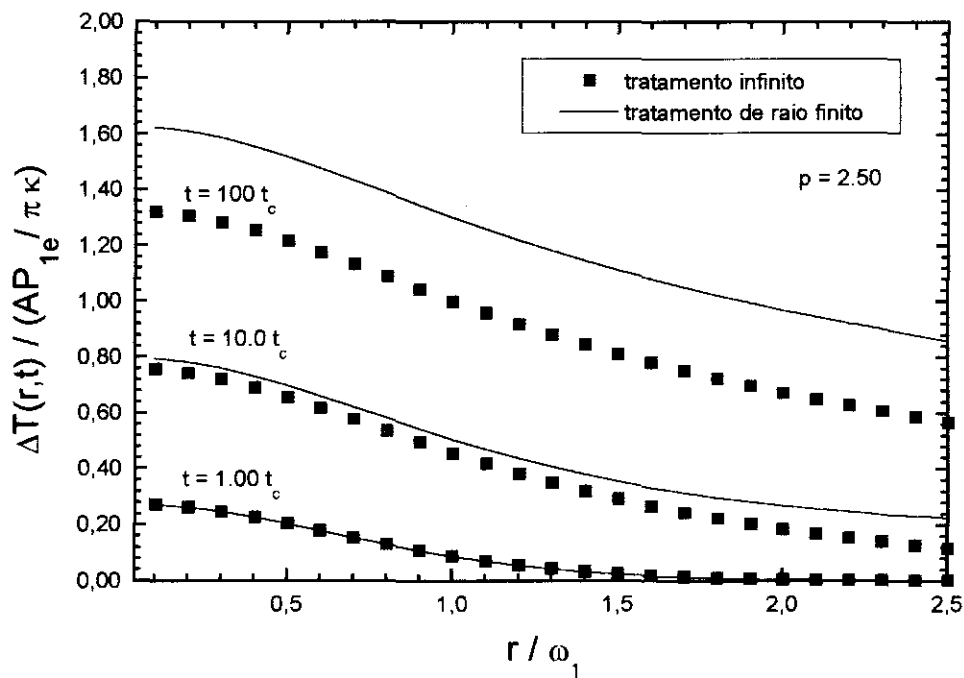


Fig. 1.14: Comparação teórica entre a distribuição de temperatura prevista pelo tratamento radial finito e radial infinito, em uma amostra de raio  $a = 2.5\omega_1$ .

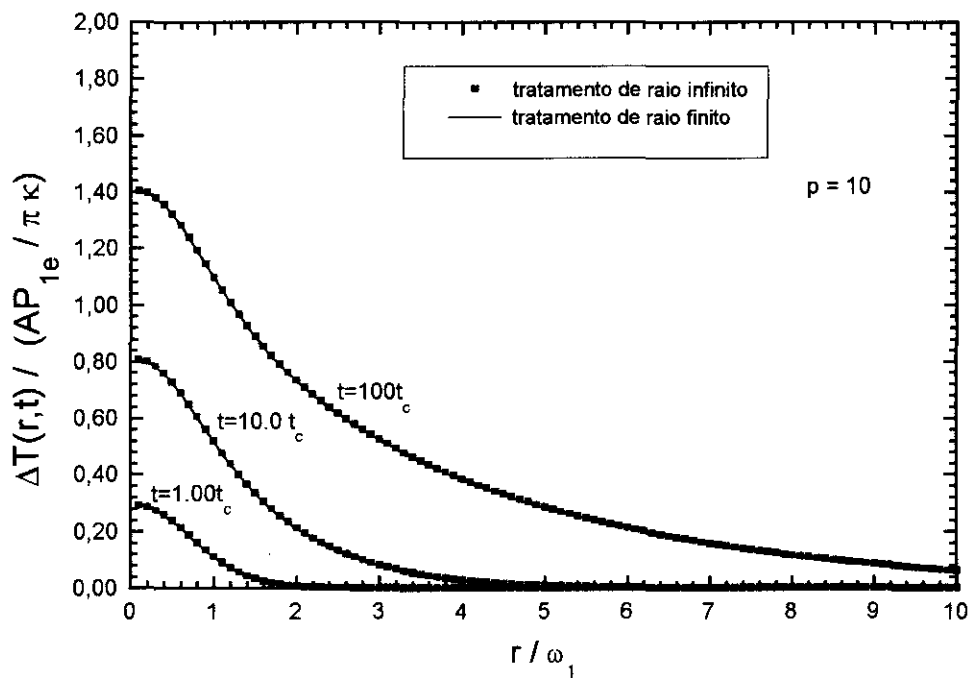


Fig. 1.15: Comparação teórica entre a distribuição de temperatura prevista pelo tratamento radial finito e radial infinito, em uma amostra de raio  $a = 10\omega_1$ .

Importantes conclusões podem ser tiradas com a comparação entre a diferença de fase prevista pelos dois modelos. Nas figuras abaixo podemos ver estas comparações. Observamos na Fig. 1.16 que a fase prevista pelos tratamentos finito e infinito apresenta a mesma forma de curva, tendo praticamente o mesmo comportamento no centro da amostra mas diferenciado-se nas bordas. Esta figura nos mostra que para uma amostra com raio  $a = 2.5\omega_1$  só temos concordância entre os dois modelos para tempos bem menores que de  $5t_c$ . Por outro lado, simulações com  $a = 10\omega_1$  apresentam uma região de convergência entre os dois modelos para tempos de até  $100t_c$  (Fig. 1.17).

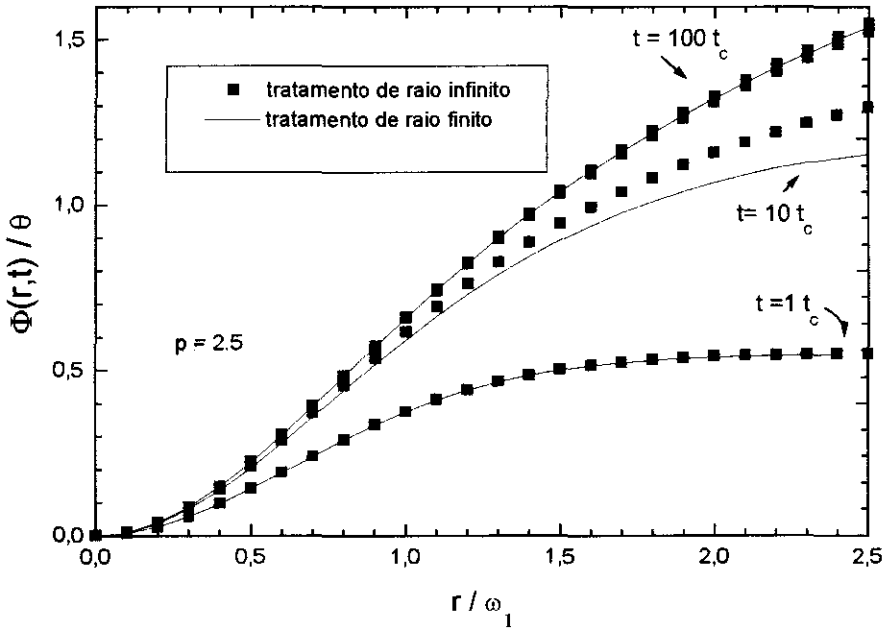


Fig. 1.16: Comparação teórica entre a variação da fase prevista pelo tratamento radial finito e radial infinito, em uma amostra de raio  $a=2.5\omega_1$ .



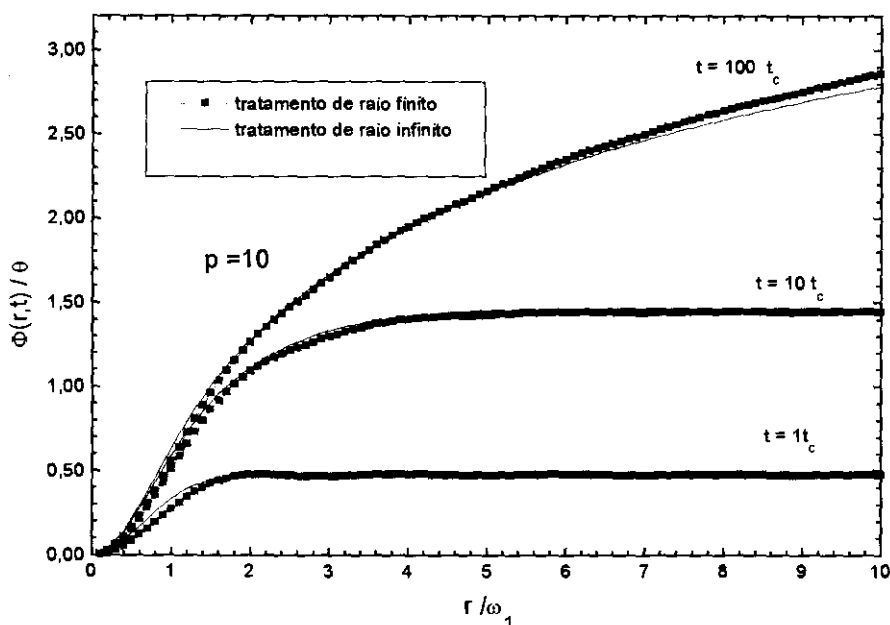


Fig. 1.17: Comparação teórica entre a variação da fase prevista pelo tratamento radial finito e radial infinito, em uma amostra de raio  $a=10\omega_1$ .

Isto significa que à medida que se aumenta o raio da amostra a diferença na distribuição da fase entre os dois modelos se anula, fazendo com que o modelo 2D finito convirja para o modelo 2D infinito.

### 1.5.3 - Contribuição do modelo radial finito para o infinito

A principal contribuição do modelo 2D de lente térmica de raio finito está em fornecer limites dimensionais mais realísticos para o tamanho da amostra (em relação ao diâmetro dos feixes na mesma) a ser caracterizada via TLS. As comparações numéricas nos indicam uma região de convergência entre o tratamento radial finito e radial infinito possibilitando efetivar a região de validade para a expressão  $I(t)$  derivada no modelo 2D infinito. As condições que asseguram esta validade são: amostra com raio maior que  $2.5\omega_{1p}$  e aquisição dos dados realizada em tempos  $t < 10t_c$ . Com estas condições sendo satisfeitas, o tratamento radial infinito pode ser usado através da expressão analítica de  $I(t)$ , para obtenção dos parâmetros ópticos e térmicos da amostra em estudo.

## 1.6 - Modelo 3D Axial finito

O modelo 3D axial finito é um dos modelos mais recentes e de grande importância para a utilização da TLS no estudo de amostras finas ( $\sim 0.10\text{mm}$ ) em relação ao tamanho do raio do feixe laser na amostra. Neste modelo teórico o fluxo de calor na direção axial (direção de propagação do laser) também é considerado. Wu e Dovichi [1.24] foram os primeiros a constatarem a inviabilidade do modelo 2D em amostras finas, ao observar fluxo de calor ao longo do eixo da amostra em medidas de TL de estado estacionário. Dabby et al [1.25] foram os primeiros a proporem um modelo 3D para TL de estado estacionário, falhando por se destinar à configuração (de baixa sensibilidade) de feixe único. O modelo aberrante 2D infinito não deve ser usado no estudo de amostras consideradas finas, devido à possibilidade da existência de fluxo axial de calor neste tipo de amostra. Todavia, este fluxo de calor pode ser minimizado otimizando-se o diâmetro do feixe de excitação na amostra. Por outro lado, a dificuldade na obtenção de uma solução analítica  $I(t)$  quando se considera o modelo 3D axial finito é maior do que no modelo radial finito. Porém, da mesma forma que no modelo 2D radial finito, o uso de simulações numéricas pode nos dar as condições experimentais que evitem ou minimizem o fluxo de calor nas interfaces da célula de amostra.

O modelo 3D axial finito também parte da solução de Green da equação de difusão de calor (Eq. 1.7). A diferença está nas condições de contorno que estabelecem o fluxo axial de calor nas interfaces da amostra com as paredes consideradas neste modelo. Na figura seguinte temos uma visão em corte da amostra com simetria cilíndrica.

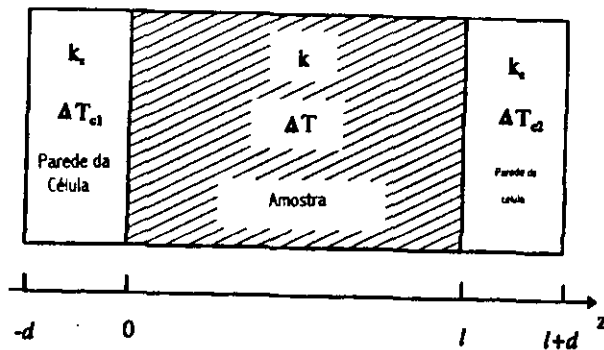


Fig. 1.18: Diagrama em corte da amostra e célula de amostra para o modelo 3D axial finito.

Neste caso  $d$  é espessura das paredes da célula,  $K_c$  é a condutividade térmica das paredes da célula,  $\Delta T_{c1}$  e  $\Delta T_{c2}$  são o aumento de temperatura nas paredes da célula,  $K$  é a condutividade térmica da amostra e  $\Delta T$  é o aumento de temperatura na amostra.

As condições de contorno são, aumento de temperatura e fluxo de calor contínuos nas fronteiras  $Z = -d, 0, l, l + d$ . Semelhantemente ao modelo 2D radial finito, o modelo 3D axial finito também apresenta a seguinte condição de fluxo nas interfaces das paredes:

$$\frac{\partial}{\partial z} [\Delta T_{af}(r_1, z, t)] + h [\Delta T_{af}(r_1, z, t)] = 0$$

Eq. 1.72

sendo o índice af para a região da amostra. A função de Green correspondente ao aumento de temperatura nas coordenadas cilíndrica  $(r_1, \varphi_1, z)$  e tempo  $t$  para uma fonte de calor  $Q$  em  $(r_1', \varphi_1', z')$  no tempo  $t=0$ , é dada por [1.14; pp373]:

$$G_{af}(r_1, r_1', \varphi, \varphi_1', z, z', t) = \frac{e^{-R^2/4\alpha}}{2\pi k t} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\alpha_n \cos(\alpha_n z) + h \sin(\alpha_n z)] [\alpha_n \cos(\alpha_n z') + h \sin(\alpha_n z')]}{L(\alpha_n^2 + h^2) + 2h} e^{-\alpha_n^2 t}$$

Eq. 1.73

onde  $\alpha_n$  representa as raízes positivas da equação (sendo  $L=l$ );

$$\tan[\alpha_n L] = \frac{2\alpha_n h}{\alpha_n^2 - h^2}$$

Eq. 1.74

e

$$R^2 = r_1^2 + r_1'^2 - 2r_1 r_1' \cos(\varphi_1 - \varphi_1')$$

Eq. 1.75

O calor gerado devido à absorção óptica por unidade de volume e unidade de tempo na coordenada  $(r, z)$  em um meio com coeficiente de absorção óptica  $A$  é dado por [1.24, 1.25, 1.26]:

$$Q(r_1, z) = A I_{1e}(r_1) \exp(-Az) \quad \text{Eq. 1.76}$$

onde  $I_{1e}(r_1)$  é a intensidade do laser de excitação na posição radial  $r_1$  ao longo do eixo  $z$ . O aumento de temperatura na amostra é dado por :

$$\Delta T_{af}(r_1, z, t) = \int_0^t \int_0^L \int_0^\infty \int_0^{2\pi} Q(r_1', z') G_{af}(r_1, r_1', \varphi_1, \varphi_1', z, z', t') r_1' dr' d\varphi' dz' dt' \quad \text{Eq. 1.77}$$

substituindo as Eq. 1.73 e 1.76 na Eq. 1.77, temos a seguinte expressão para a elevação de temperatura na amostra:

$$\Delta T_{af}(r_1, z, t) = \frac{P_e A}{\pi \epsilon_c \kappa} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{y_n}{L} \cos\left(\frac{y_n z}{L}\right) + h \sin\left(\frac{y_n z}{L}\right)}{y_n^2 / L + L h^2 + 2h} F_n \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left[-\frac{2r_1'^2 / \omega_1^2}{1 + 2t'/t_c} - \alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] dt' \quad \text{Eq. 1.78}$$

sendo  $y_n = \alpha_n L$  Eq. 1.79

$$F_n = \frac{\exp(-AL)}{A^2 + (L)^2} \left[ \left( \frac{y_n^2}{L^2} - Ah \right) \sin(y_n) - \frac{y_n}{L} (A + h) \cos(y_n) \right] + \frac{y_n (A + h)}{A^2 L + y_n^2 / L} \quad \text{Eq. 1.80}$$

e substituindo a Eq. 1.78 na Eq. 1.21 e usando a Eq. 1.3 encontramos a seguinte expressão para a diferença de fase

$$\Phi_{af}(r_1, t) = \frac{2\beta}{t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(y_n) - (hL/y_n) \cos(y_n) + hL/y_n}{y_n^2 / L + L h^2 + 2h} F_n \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ \exp\left[-\alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] - \exp\left[-\frac{2r_1'^2 / \omega_1^2}{1 + 2t'/t_c} - \alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] \right\}$$

$$Q(r_1, z) = A I_{1e}(r_1) \exp(-Az) \quad \text{Eq. 1.76}$$

onde  $I_{1e}(r_1)$  é a intensidade do laser de excitação na posição radial  $r_1$  ao longo do eixo  $z$ . O aumento de temperatura na amostra é dado por :

$$\Delta T_{af}(r_1, z, t) = \int_0^t \int_0^L \int_0^\infty \int_0^{2\pi} Q(r_1', z') G_{af}(r_1, r_1', \varphi_1, \varphi_1', z, z', t') r_1' dr' d\varphi' dz' dt' \quad \text{Eq. 1.77}$$

substituindo as Eq. 1.73 e 1.76 na Eq. 1.77, temos a seguinte expressão para a elevação de temperatura na amostra:

$$\Delta T_{af}(r_1, z, t) = \frac{P_e A}{\pi \epsilon \kappa} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{y_n}{L} \cos\left(\frac{y_n z}{L}\right) + h \sin\left(\frac{y_n z}{L}\right)}{y_n^2 / L + L h^2 + 2h} F_n \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left[-\frac{2r_1'^2 / \omega_1^2}{1 + 2t'/t_c} - \alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] dt' \quad \text{Eq. 1.78}$$

sendo  $y_n = \alpha_n L$  Eq. 1.79

$$F_n = \frac{\exp(-AL)}{A^2 + (L)^2} \left[ \left( \frac{y_n^2}{L^2} - Ah \right) \sin(y_n) - \frac{y_n}{L} (A + h) \cos(y_n) \right] + \frac{y_n (A + h)}{A^2 L + y_n^2 / L} \quad \text{Eq. 1.80}$$

e substituindo a Eq. 1.78 na Eq. 1.21 e usando a Eq. 1.3 encontramos a seguinte expressão para a diferença de fase

$$\Phi_{af}(r_1, t) = \frac{2\beta}{t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(y_n) - (hL/y_n) \cos(y_n) + hL/y_n}{y_n^2 / L + L h^2 + 2h} F_n \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ \exp\left[-\alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] - \exp\left[-\frac{2r_1'^2 / \omega_1^2}{1 + 2t'/t_c} - \alpha \left(\frac{y_n}{L}\right)^2 t'\right] \right\}$$

onde

$$\beta = -\frac{P_e A d n}{\lambda_p \kappa d T} = \frac{\theta}{L} \quad \text{Eq. 1.82}$$

A amplitude complexa de campo elétrico resultante no detector pode ser encontrada resolvendo a integral de difração (Eq. 1.47). A partir daí encontra-se a intensidade do laser de prova no detector. Infelizmente, ainda não dispomos na literatura de uma solução analítica para esta equação, segundo o modelo 3D axial finito, mas análogamente ao desenvolvimento do modelo 2D radial finito, podemos tirar algumas conclusões a respeito da região de concordância entre o modelo 2D infinito e o modelo 3D axial finito com uso de cálculo numérico. Com estas simulações verifica-se os limites em que podemos efetivar o uso do modelo infinito para estudar amostras consideradas finas.

### 1.6.1 - Simulações numéricas para o modelo 3D axial finito

Os valores usados para o cálculo da constante  $h$  são  $k_e = 1.38 \times 10^{-2} \text{ (W cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$  para a cubeta de quartzo,  $k = 5.92 \times 10^{-3} \text{ (W cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$  e  $\alpha = 1.42 \times 10^{-3} \text{ (cm}^{-1})$  para a água,  $d = 0.150 \text{ (cm)}$ ,  $\omega_1 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ (cm)}$ ,  $\lambda_p = 6.328 \times 10^{-5} \text{ (cm)}$ ,  $Z_2 = 100 \text{ (cm)}$  e  $A = 1.00 \times 10^{-3}$  [Sheldon et al, 1982 ].

A Fig. 1.19 abaixo nos mostra que o modelo infinito concorda com o modelo axial finito, neste caso a distribuição de fase, para a situação em que temos a razão  $\omega_1/L=0.5$  ( $\omega_1=0.05\text{mm}$  e  $L=0.100\text{mm}$ ), até tempos da ordem de  $5t_c$ , discordando claramente para tempos maiores que este. Por outro lado, na Fig 1.20, neste caso  $\omega_1/L= 0.025$  ( $\omega_1=0.05\text{mm}$  e  $L=2.00\text{mm}$ ) temos uma concordância entre os dois modelos até tempos de  $100t_c$  indicando que quando a amostra vai ficando bastante espessa em relação ao raio do feixe, o fluxo axial de calor vai sendo minimizado e consequentemente a razão  $\omega_1/L$ .

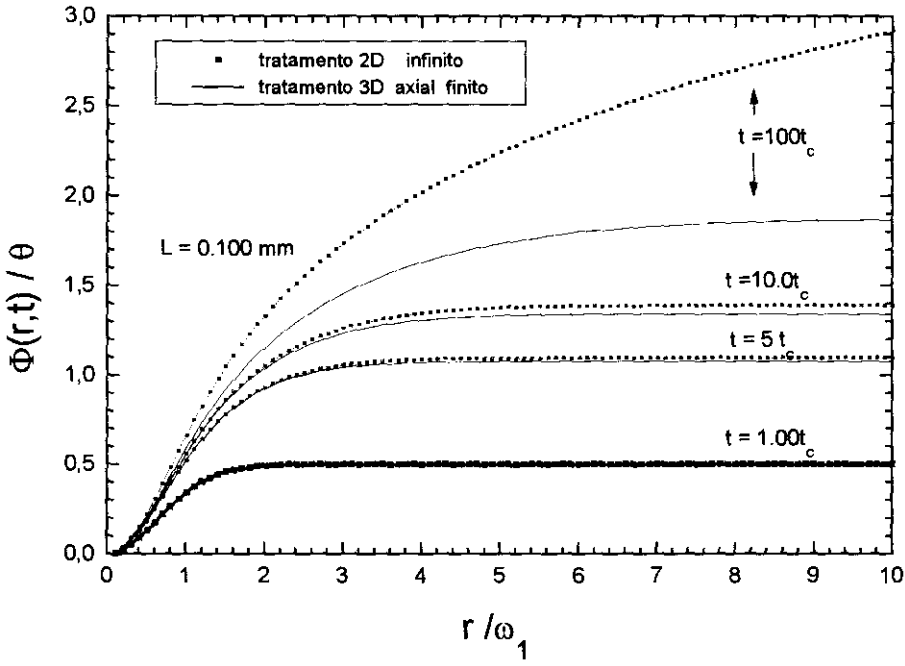


Fig. 1.19: Comparação teórica entre a variação da fase prevista pelo tratamento 3D axial finito e 2D infinito, para uma amostra com espessura de  $100 \mu\text{m}$ .

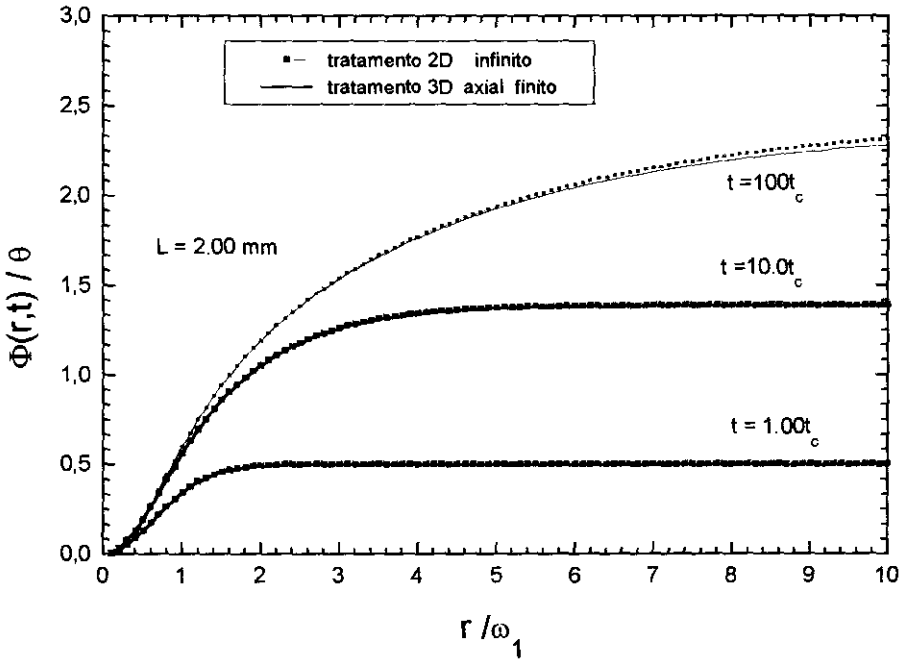


Fig. 1.20: Comparação teórica entre a variação da fase prevista pelo tratamento 3D axial finito e 2D infinito, para uma amostra com espessura de  $2 \text{ mm}$ .

Este comportamento nos mostra que à medida que aumentamos a espessura da amostra ( $L$ ) estamos fazendo com que a mesma fique infinita sob o ponto de vista térmico, e neste caso o modelo 2D infinito, que não considera fluxo axial de calor, se aproxima do modelo 3D axial finito. Como no modelo 2D radial finito, aqui também podemos fazer uma comparação para a distribuição de fase prevista pelos dois modelos. Observa-se uma diferença com o tempo e espessura da amostra, como mostram as figuras anteriores. Isto indica que o tratamento 2D infinito pode ser usado tanto na TLS de estado estacionário como na TLS de resolução temporal somente em amostras consideradas grossas, onde não se registra fluxo axial de calor não previsto por este modelo. Porém nas amostras consideradas finas somente medidas de resolução temporal podem ser realizadas e, ainda respeitando os tempos de aquisição de dados previstos na simulação numérica (amostras com espessuras de  $100\mu\text{m}$ , podem ser consideradas finas, dependendo do raio do feixe de excitação na amostra).

## 1.7 - Análises dos modelos teóricos

As principais informações que podemos obter deste capítulo é que o modelo teórico 2D de lente térmica infinita proposto por J.Shen foi um importante avanço para a TLS de dois feixes de modo descasado. Foram também desenvolvidos os modelos teóricos 2D de lente térmica com raio finito e 3D de lente térmica com eixo finito.

O modelo 2D infinito considera a amostra com dimensões infinitas, tanto na direção radial como na direção axial e, no entanto, fornece ótimos resultados para a TLS em amostras grossas por meio de uma simples equação analítica, tendo entretanto utilização limitada em amostras consideradas finas.

O modelo 2D finito também apresenta condições de contorno mais realísticas que o modelo 2D infinito, porém o mesmo não permite a obtenção de uma expressão analítica para o ajuste dos resultados experimentais obtidos via TLS. Entretanto, se for satisfeita a condição de que o raio da amostra seja maior que  $2.5\omega_{1p}$ , pode-se efetivar o uso do modelo 2D infinito para tratar os dados experimentais através da expressão simplificada para  $I(t)$ .

Por outro lado o modelo 3D axial finito é o mais completo entre os três porque permite o estudo de amostras finas, porém não apresenta uma equação de ajuste dos dados experimentais. Assim, como no modelo 2D de raio finito, mostra-se, por meio de comparações via cálculo numérico, que uma vez satisfeitas as condições de tamanho da amostra, tamanho do diâmetro do laser de excitação e tempo de aquisição de dados, pode-se utilizar o modelo 2D infinito no tratamento dos dados experimentais obtidos via TLS em amostras finas, em excelente



concordância com o modelo 3D axial finito. Além disso, se a amostra for considerada grossa (para um arranjo experimental específico) os dois modelos apresentam concordância de 100%.

Desta forma, as condições mostradas pelo modelo 3D axial finito permitem determinar as propriedades termo-ópticas de amostras finas medindo-se o sinal de lente térmica em tempos bastante curtos ( $< 5t_c$ ) e ajustando-se os dados com o modelo 2D infinito. No caso de amostras finas, na prática é muito difícil conseguir pequenos valores para  $h$ . No entanto, evita-se esta dificuldade variando-se o raio do laser de excitação na amostra a fim de se conseguir uma razão  $\omega_1/L$  conveniente (aproximadamente  $\omega_1/L < 1$ ).

## 1.8 - Referências Bibliográficas

- 1.1 J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S.P.S. Porto and J. R. Whinery, J. Appl. Phys. **36**, 3-8 (1965).
- 1.2 R. C. C. Leite, R. S. Moore and J.R. Whinery, Appl. Phys. Lett. **5**, 141-143 (1964).
- 1.3 J.Shen, R.D. Love and R.D Snook, Chem. Phys. **165**, 385-396 (1992).
- 1.4 M. L. Baesso, J.Shen and R. D. Snook, Chem. Phys. Lett **197(3)**, 255 (1992).
- 1.5 M. Sparks, J. Appl. Phys. **42(12)**, 5029 -5046 (1971).
- 1.6 M. L. Baesso, J.Shen and R. D. Snook, J. Appl. Phys. **75**, 3732-3737 (1994).
- 1.7 J. N. Hayes, Appl. Opt. **11**, 455-461 (1980 ).
- 1.8 N. J. Dovichi and J.M Harris, Anal. Chem. **51**, 106-109 (1981).
- 1.9 M. Xu and C. D. Tran, Anal. Chem. **64**, 1419-1425 (1992).
- 1.10 M. Xu and C. D. Tran Anal. Chem. **235**, 445-449 (1990).
- 1.11 S. J. Sheldon, L.V. Knight and J.M Thorne, Appl. Opt. **21**, 1663-1668 (1982).
- 1.12 J. Shen and R.D. Snook, J. Appl. Phys. **73**, 5286-5288 (1993).
- 1.13 J. Shen, M. L. Baesso and R.D. Snook, J. Appl. Phys. **75**, 3738-3748 ( 1994).
- 1.14 H.S. Carslaw and J. Jaerger, *Conduction of heat in Solids*, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- 1.15 A. E. Sigman, *Introduction to Lasers and Masers*, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, 1971.
- 1.16 M. Abramowitz, and I. A. Stegum, *Handbook of Mathematical Functions* ,Dover, New York, (p. 228), 1965.
- 1.17 M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* Pergamon Press Ltd, Oxford, England, 1959.
- 1.18 J. M. Harris and N. J. Dovichi, Ann. Chem. **52(6)**, 695-706 (1980).
- 1.19 J. R. Whinnery, Acc. Chem. Res. **7**, 225-231 1974.
- 1.20 Akhmanov, S. A. Krindach, A. V. Migulin, A.P. Sukhorukov and R.V. Khokhllov, IEEE J. Quantum Electron. **QE-4**, 568 (1968).
- 1.21 V. A. Aleshkevich, A. V. Migulin, A. P. Sukhoruov, and E. N. Shumilov, Sov. Phys-JETP **35**, 292 (1972).

- 1.22 J.R. Whinery, J. Appl. Phys. **67**, 1170 (1990).
- 1.23 A.J. Chapman, ***Heat Transfer***, 4th Ed. (Macmillan, New York), Chapter 1, 1984.
- 1.24 S. Wu and N. J. Dovichi, J. App. Phys. **67(3)**, 1170-1182 (1990).
- 1.25 F. W. Dabby, R. W. Boyko, C. V. Shank and J. R. Whinery, IEEE J. Quantum Electron. **QE-5**, 516 (1969).
- 1.26 J. Shen, ***PhD Thesis***, Umist, Manchester, UK 1993.

## Capítulo 2: Arranjo experimental

O arranjo experimental para a TLS de modo descasado necessita de dois feixes lasers: um para aquecer a amostra e outro para monitorar a formação da lente térmica. O fotodetector usado no experimento deve ser de boa qualidade, apresentando resposta linear para a variação de intensidade da luz laser, baixo tempo de resposta e pequeno ruído. Estas características do fotodetector permitem a reprodutibilidade e sensibilidade do experimento de TLS. A Fig. 2.1 mostra um esquema para um fotodetector de baixo ruído.

Outra característica básica no experimento de lente térmica é a determinação de alguns parâmetros importantes para o mesmo, tais como  $\omega_1$  e  $\omega_p$  (raio do laser de excitação na amostra e raio do laser de prova na amostra), permitindo o cálculo dos parâmetros  $m = (\omega_{1p}/\omega_1)^2$  e  $V = (Z_1/Z_c)$  logo após a geometria experimental ter sido estabelecida.

### 2.1 - Geometria do arranjo experimental

O arranjo experimental que nós usamos nas medidas de TL, foi a configuração de dois feixes no modo descasado, mostrado nas Figs 2.2 e 2.3 (montagem 1 e montagem 2). Todo o aparato foi montado sobre uma mesa óptica. O laser de excitação foi um laser de  $\text{Ar}^+$ , da marca Spectra Physics, para a montagem 1 e da marca Coherent para a montagem 2, operando em 514.5nm. As amostras (cubeta de 1mm de espessura) foram colocadas a 25.57cm à frente da lente L3 com distância focal de 25cm (20.05cm na montagem 2 e distância focal de 20cm) e 29,2cm à frente da lente L4 com distância focal de 15cm para montagem 1 (15.02cm na montagem 2 e distância focal de 15cm). A distância da lente L3 até a lente L4 foi de 48,7cm para a montagem 1 (40.8cm para a montagem 2). A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada através de um dispositivo obturador de luz acionado por um motor de passo, conectado a uma interface de controle comandada por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador PC 386DX (Pentium 100Mhz para a montagem 2). Na montagem 1 o feixe de excitação foi dividido em dois, antes de incidir na amostra, por uma lâmina de vidro, sendo a parte transmitida enviada à amostra e a parte refletida direcionada para o fotodetector 1 (fotodiodo). Para a montagem 2 o espelho M6 foi colocado após a amostra para desviar o laser de excitação para o fotodetector 1. O fotodetector 1 tem como função fornecer o sinal de disparo para o sistema de aquisição de dados. O sistema de aquisição utilizado foi composto de um registrador HP7090 (e um osciloscópio digital HP6235 para a montagem 2),

conectado a uma placa de comunicação do tipo GPIB (marca STD para a montagem 1 e Zithetec-ZT1444A para a montagem 2) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows 3.11. O laser de prova, He-Ne (da marca uniphase) operando em 632,8nm, após passar pela amostra, foi desviado através dos espelhos M3-M5 para o fotodetector 2 conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma (com abertura de 2mm) foi colocado sobre o fotodetector 2 possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente  $4^\circ$  em relação ao feixe de excitação. A lente L3 permite um ajuste fino na direção do laser de excitação, possibilitando centralizar a TL no centro do laser de prova, maximizando o sinal do transiente. Os três espelhos (M3, M4 e M5) possibilitam um grande caminho óptico para o laser de prova desde a amostra até o detector. É conveniente alinhar o centro do feixe do laser de prova no diafragma via estes espelhos através dos pinos de ajustes de inclinação dos mesmos. Os filtros F1 e F2 são filtros ópticos de densidade neutra para atenuar a potência do laser de prova e excitação. O filtro F3 permite a passagem de luz somente no comprimento de onda do laser de prova.

O procedimento básico de medidas consiste nos seguintes passos: alinhar os dois feixes de maneira que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Nesta fase não necessitamos de nenhuma lente no caminho óptico. Os feixes devem se cruzar no local planejado para a posição  $Z_1$ . Adiciona-se agora a lente L3 com o feixe de excitação passando exatamente no centro. Encontra-se visualmente a posição da cintura, posição  $Z_1$  (onde centraliza-se a célula de amostra), do feixe de excitação devido à lente L3, ou medindo-se a intensidade do feixe ao longo do eixo z. O laser de prova deve cruzar nesta posição antes e depois de acrescentar a lente L4. Após ajustar as posições das lentes L3 e L4 acrescentar as lentes L1, L2 (utilizamos lentes com 15cm de distância focal em ambas montagens) e o obturador. Estas duas lentes devem ter a mesma distância focal, e o obturador deve ser colocado no plano focal das lentes. A TL formada na amostra, após o disparo do obturador, pode ser centralizada no feixe de prova deslocando a lente L3.

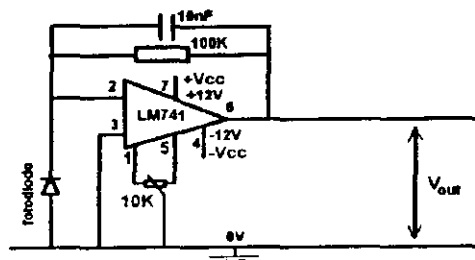


Fig. 2.1: Circuito esquemático para montagem de um fotodetector com baixo ruído (circuito utilizado para o detector 1).

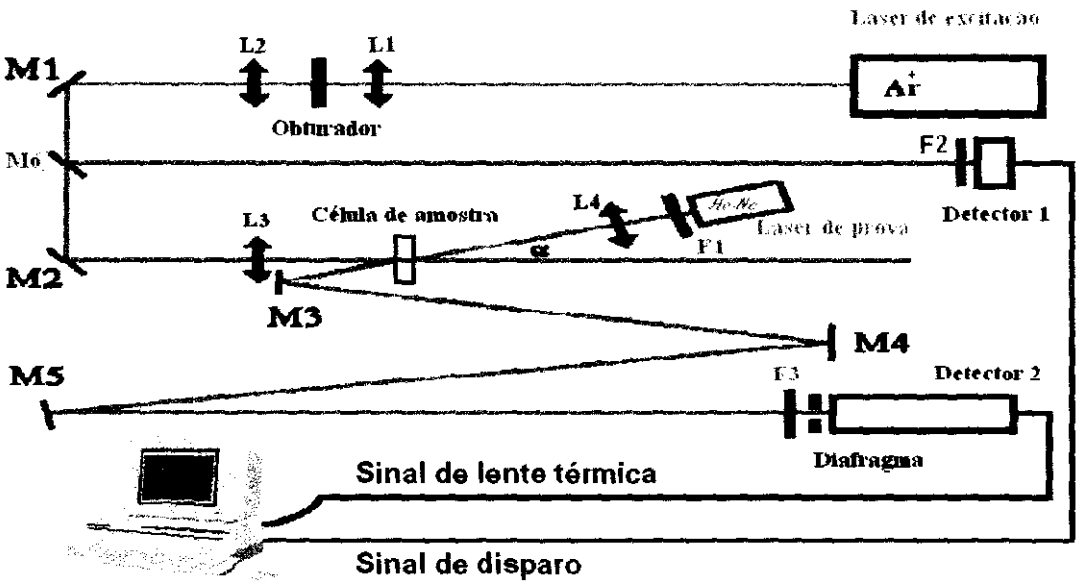


Fig. 2.2: Diagrama esquemático para a montagem experimental de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado (montagem 1).

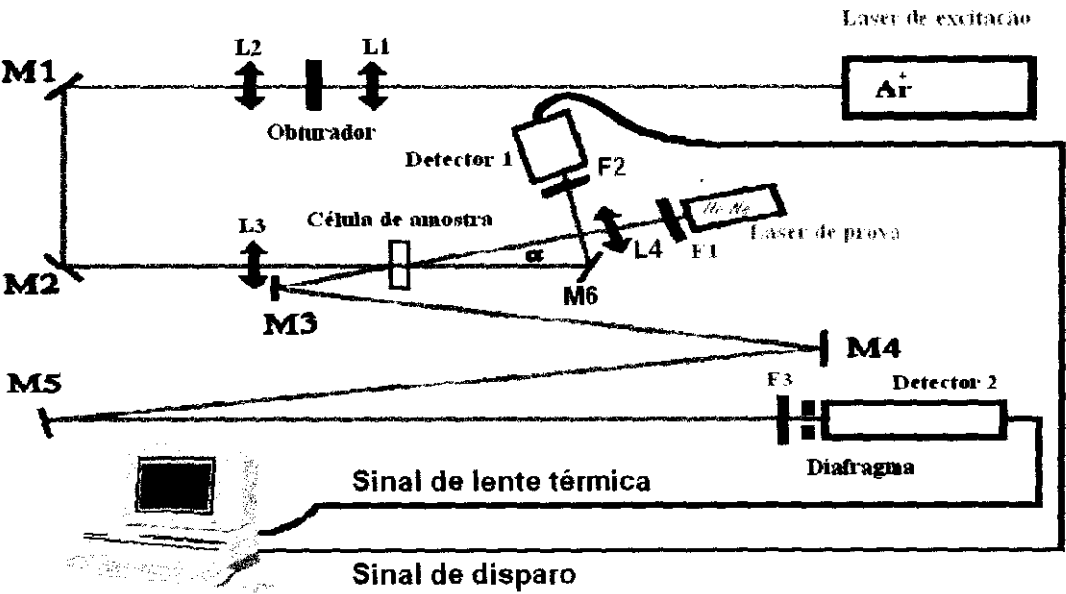


Fig. 2.3: Diagrama esquemático para a montagem experimental de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado (montagem 2).

## 2.2 - Determinação dos parâmetros experimentais

A medida da posição da cintura do feixe, e do raio do mesmo na cintura, pode ser efetuada por meio de um “pinhole” (um furo) acoplado ao fotodetector. Este furo, centralizado em uma chapa fina e circular, deve ser posicionado sobre o detector de modo que a região do mesmo, exposta à entrada de luz, seja somente a abertura do “pinhole”. Com o uso do “pinhole” de 22μm de diâmetro pode-se monitorar a intensidade do centro do feixe do laser em diferentes posições ao longo do eixo Z. O gráfico da intensidade detectada em função da posição pode mostrar a posição de máximo localizado na cintura do feixe. Devido à intensidade do feixe mudar muito pouco próximo à cintura do feixe, não podemos determinar a posição da cintura do feixe precisamente, de modo que necessitamos efetuar um ajuste nos pontos experimentais. A intensidade de um feixe laser gaussiano, TEM<sub>00</sub>, ao longo do eixo Z é dada como [2.1 - 2.3]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega^2(Z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right] \quad \text{Eq. 2.1}$$

e

$$\omega^2(Z) = \omega_o^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 2.2}$$

para o raio do feixe na posição Z. Nas expressões acima P é a potência do feixe,  $\omega_o$  é o raio na cintura ( $Z = 0$ ) e r é a coordenada radial.

Uma vez que o “pinhole” tem diâmetro de micrometros, ele deixa passar somente o centro do feixe, possibilitando ao detector sentir qualquer variação na sua intensidade. A potência no detector pode então ser dada como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) r dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z)] \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde  $\delta$  é o raio do “pinhole”. Substituindo Z por  $(Z - Z_o)$ , as Eqs. 2.2 e 2.3 podem ser reescritas como:

$$\omega^2(Z - Z_o) = \omega_o^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z - Z_o}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 2.4}$$

c

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z - Z_o)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)]$$

Eq. 2.5

e agora substituindo a Eq. 2.4 na Eq. 2.5 temos que a equação para a potência no detector pode ser dada em função de  $Z$ .

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2 / \omega_o^2}{1 + [(Z - Z_o) / Z_c]^2} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)]$$

Eq. 2.6

onde  $2P\delta^2 / \omega_o^2$  é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector,  $Z_o$  é a posição da cintura do feixe,  $\omega_o$  é o raio da cintura do feixe laser e  $Z_c$  é a distância confocal do laser devido à lente (colocada em  $Z = 0$  neste caso).

A Eq. 2.6 pode ser usada para ajustar os dados experimentais obtidos ao longo do eixo  $Z$  e por sua vez ela permite encontrar os valores de  $Z_o$ ,  $Z_c$  e  $2P\delta^2 / \omega_o^2$ . Encontrando-se a distância confocal dada por:

$$Z_c = \pi \omega_o^2 / \lambda$$

Eq. 2.7

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser, podemos determinar  $\omega_o$  (raio do laser de excitação ou raio do laser de prova na cintura). Nas Figs 2.4 e 2.5 podemos observar o ajuste dos dados experimentais nas medidas da posição da cintura do feixe laser de prova e posição da cintura do feixe laser de excitação para a montagem 1 (Figs 2.6 e 2.7 para a montagem 2). Conforme pode ser verificado nestas figuras, a medida experimental da posição da cintura (ponto de máximo no gráfico) fica um pouco dificultada devido a intensidade do feixe ter sido concentrada neste ponto. Nesta região é sugestivo repetir a medida experimental algumas vezes. Porém, pontos bastante próximo da posição de máximo é suficiente para o ajuste experimental.



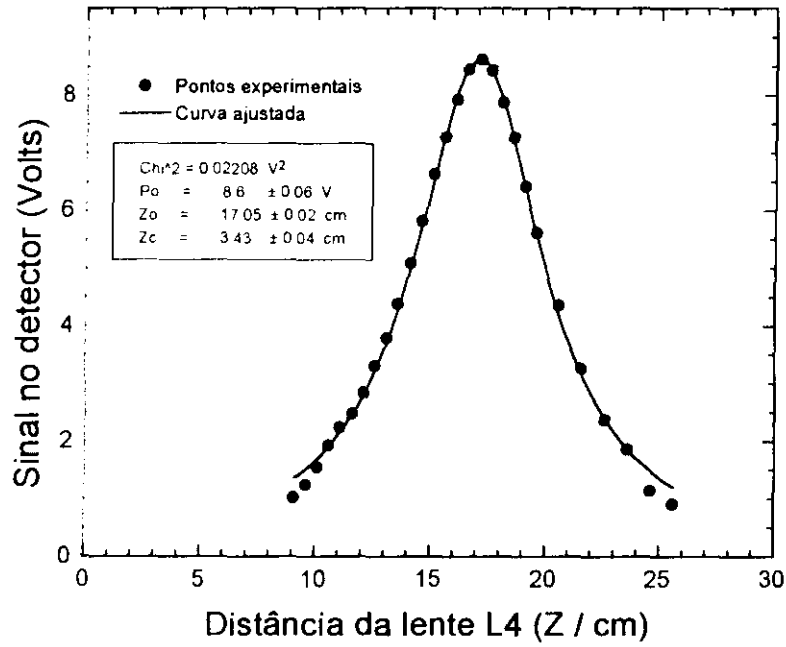


Fig. 2.4: Perfil de intensidade no centro do feixe de prova ao longo do eixo  $z$  para a montagem 1.

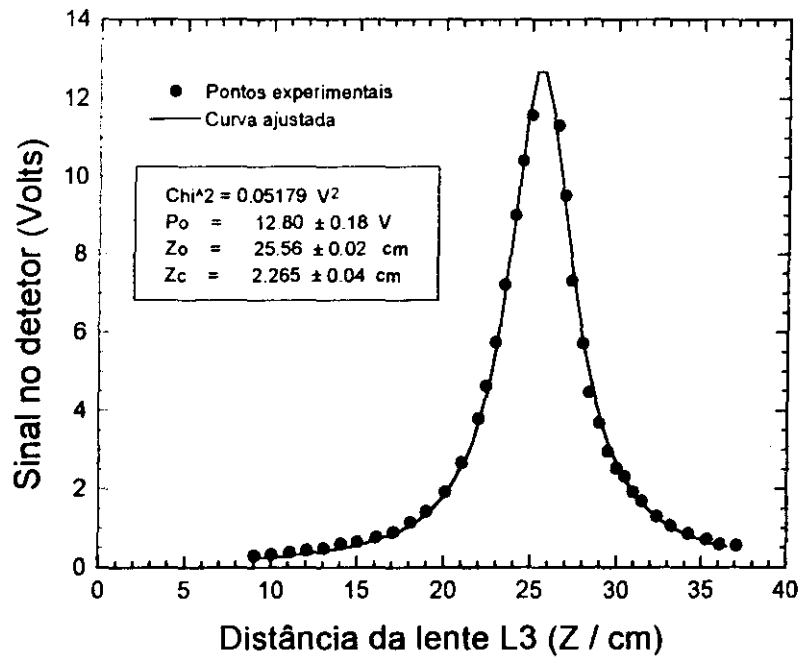


Fig. 2.5: Perfil da intensidade no centro do feixe de excitação ao longo do eixo  $z$  para a montagem 1.

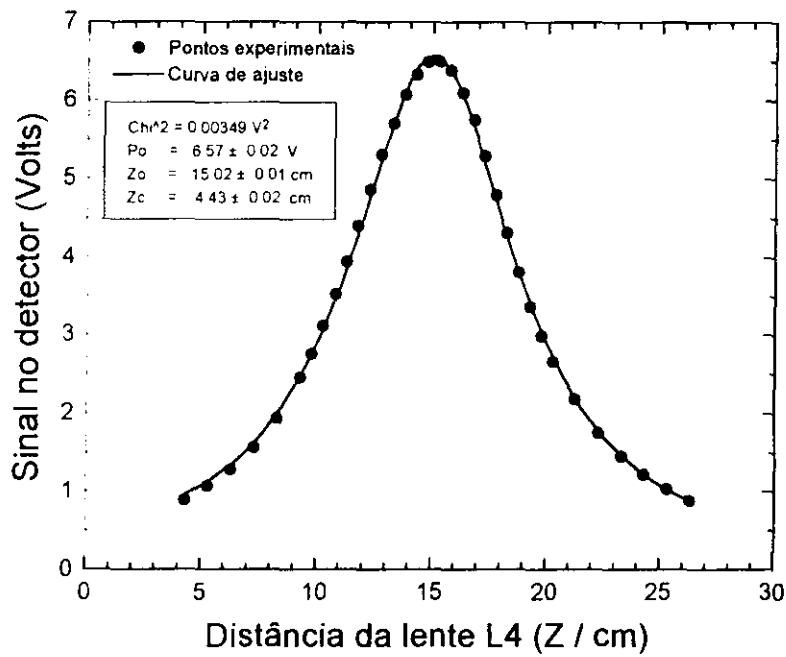


Fig. 2.6: Perfil de intensidade no centro do feixe de prova ao longo do eixo  $z$  para a montagem 2.

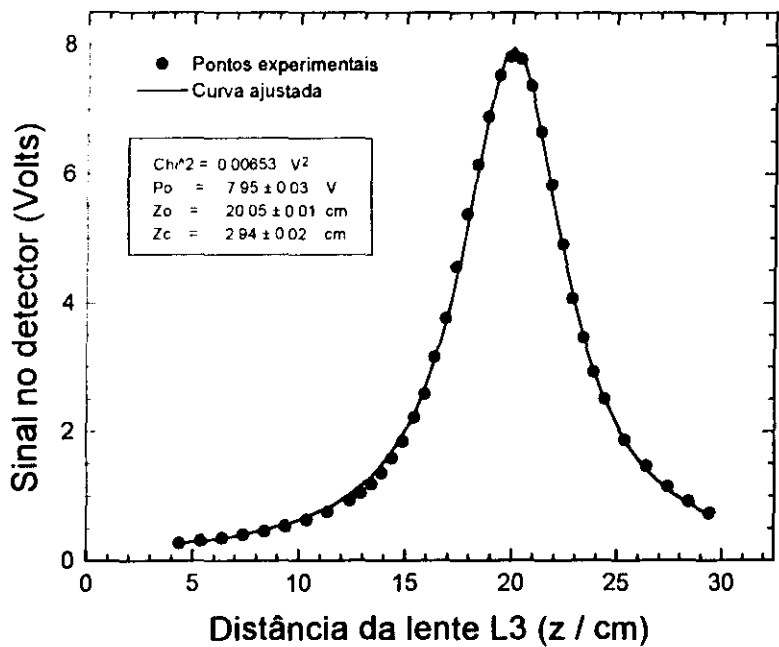


Fig. 2.7: Perfil da intensidade no centro do feixe de excitação ao longo do eixo  $z$  para a montagem 2.

Utilizando o valor de  $Z_c$  encontrado no ajuste podemos calcular o raio do laser na amostra por meio da Eq. 2.7 e em seguida o valor de  $V$ . Nas tabelas abaixo temos os valores dos parâmetros utilizados em nossos experimentos para as duas montagens.

Potência do laser de excitação na amostra	50mW
Potência do laser de prova na amostra	0.5mW
Raio do laser de excitação na amostra ( $\omega_1$ )	$6.1 \times 10^{-3}$ cm
Raio do laser de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ )	$16.8 \times 10^{-3}$ cm
m	7.6
V	1.7
mistura 1 (mist -1)	KL + DeOH + H <sub>2</sub> O
Quantidade de ferrofluido (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em água)	0g
Espessura da célula de amostra	1mm

*Tabela 2.1: Parâmetros experimentais para a mistura 1 (montagem 1).*

Potência do laser de excitação na amostra	100mW
Potência do laser de prova na amostra	0.5mW
Raio do laser de excitação na amostra ( $\omega_1$ )	$6.1 \times 10^{-3}$ cm
Raio do laser de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ )	$16.8 \times 10^{-3}$ cm
m	7.6
V	1.7
mistura 2 (mist -2)	KL + KCl+ H <sub>2</sub> O
Quantidade de ferrofluido (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em água)	0g
Espessura da célula de amostra	1mm

*Tabela 2.2: Parâmetros experimentais para a mistura 2 (montagem 1).*

Potência do laser de excitação	10mW
Potência do laser de prova	1mW
Raio do laser de excitação na amostra ( $\omega_1$ )	$6.9 \times 10^{-3}$ cm
Raio do laser de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ )	$15.4 \times 10^{-3}$ cm
m	4.9
V	1.3
mistura 3 (Mist - 3)	mist -1 + ferrofluido
Quantidade de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em água)	1.32g + 0.001g
Espessura da célula de amostra	1mm

Tabela 2.3: Parâmetros experimentais para a mistura 3 (montagem 2).

Potência do laser de excitação	4mW
Potência do laser de prova	1mW
Raio do laser de excitação na amostra ( $\omega_1$ )	$6.9 \times 10^{-3}$ cm
Raio do laser de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ )	$15.4 \times 10^{-3}$ cm
m	4.9
V	1.3
mistura 4 (mist-4)	mist 1 + ferrofluido
Quantidade ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em água	0.88g + 0.003g
Espessura da célula de amostra	1mm

Tabela 2.4: Parâmetros experimentais para a mistura 4 (montagem 2).

## 2.3 - Referências Bibliográficas

- 2.1 A. E. Sigman, *Introduction to Lasers and Masers*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1971.
- 2.2 S. J. Sheldon, L.V. Kinight and J.M. Thorne, Appl. Opt. **21**, 1663-1669 (1982).
- 2.3 A. J. Soroka. , *PhD. Thesis*, UMIST, Inglaterra (1995).

## Capítulo 3: Cristais líquidos

### 3.1 - Introdução

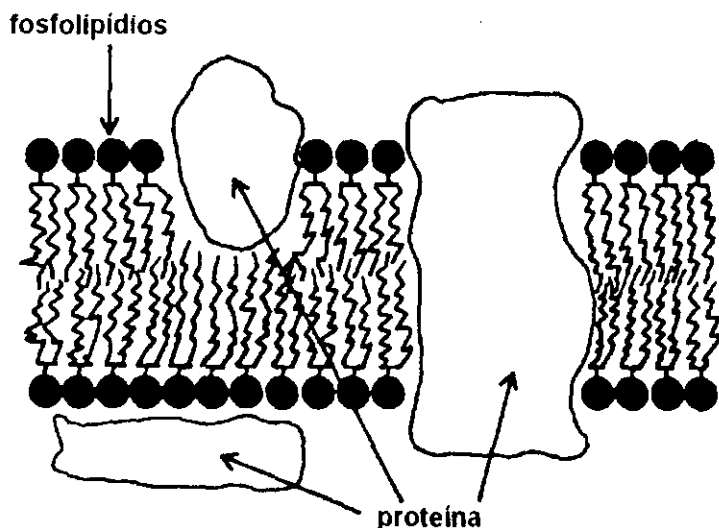
Historicamente, a origem do termo Cristal Líquido (CL) deve-se a Reintzer e Lehman [3.1, 3.2], descobridores e observadores de fases intermediárias a temperatura bem definida na transição do sólido para o líquido isotrópico de algumas substâncias. O início das pesquisas em Cristal Líquido (CL) se deu em 1888, ano em que o botânico austríaco F. Reintzer sintetizou o composto benzoato de colesterila. Cristais líquidos são compostos que apresentam fases intermediárias (ou mesofases) com anisotropia em suas propriedades ópticas, térmicas, elétricas e magnéticas, semelhante ao sólido cristalino, além da fluidez característica dos líquidos convencionais, constituindo-se em um fluido complexo com determinado grau de ordem estrutural na disposição molecular de seu sistema. As mesofases cristais líquidos estão classificadas em mesofases termotrópicas e mesofases liotrópicas. Os Cristais Líquidos estão classificados nas seguintes fases intermediárias: Cristais Líquidos Termotrópicos, Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) e Cristais Líquidos Poliméricos (CLP). Os Cristais Poliméricos (ou Plásticos) são constituídos de polímeros com moléculas na forma esferoidal (compactas na forma globular), não apresentando caráter de líquidos, porém exibindo fases intermediárias tendo como característica principal a ordem posicional de longo alcance.

Estas mesofases estão subdivididas nas seguintes subfases: nemática, esmética e colestérica, classificadas em 1922 por G. Fridel [3.3], de acordo com suas propriedades e ordem molecular. Estas subfases foram caracterizadas inicialmente nos sistemas termotrópicos, porém também são encontradas nos sistemas liotrópicos descobertos no final da década de 60 [3.4]. Os sistemas liotrópicos também estão subdivididos em cristais líquidos liotrópicos nemáticos tipo I e nemáticos tipo II. As mesofases liotrópicas nemáticas tipo I apresentam um aglomerado molecular cilíndrico e as nemáticas tipo II um aglomerado molecular com a forma de um disco.

Foi somente em 1968, aproximadamente 80 anos após a descoberta do CLT, que se teve a primeira aplicação de CL em mostradores eletro-óticos, desenvolvidos pelas indústrias tecnológicas [3.5]. A partir de então, um grande número de físicos e químicos passaram a estudar mais profundamente os fenômenos relacionados a CL, culminando na produção em 1971 de mostradores de cristais líquidos termotrópicos nemáticos torcidos

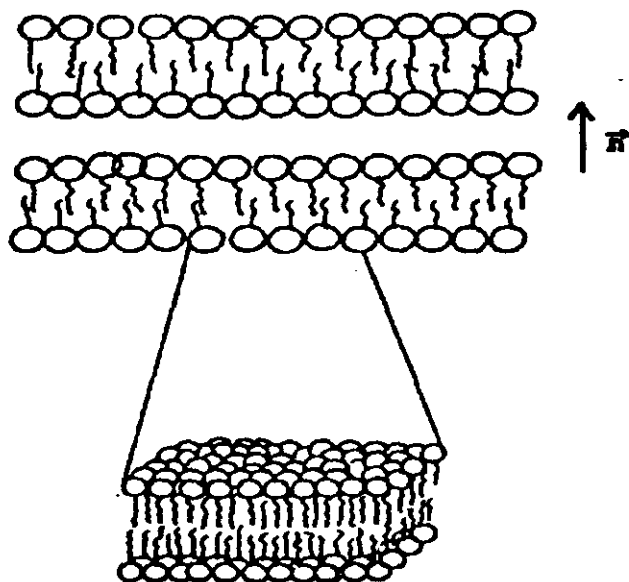
[3.6], dando um impulso tão grande nas pesquisas em mostradores de CL que se criou uma indústria pujante e inovadora em painéis planos de grande porte e principalmente em mostradores de aparelhos eletro-eletrônicos. Atualmente, existem projetos para projetores de TV, chamados de HDTV (High Definition Television), com o dobro da definição no sistema NTSC (National Television System Committee) [3.7]. Devido ao grande interesse da indústria tecnológica de grande porte em dispositivos de cristais líquidos com operação a temperatura ambiente, temos hoje um grande conhecimento dos CLT. Por outro lado, o estudo sobre as propriedades dos CLL está apenas começando e ainda não temos um grande entendimento sobre estes sistemas como nos CLT.

Apesar das mesofases liotrópicas serem diferentes das termotrópicas quanto à natureza e aos processos de obtenção, foram identificadas algumas similaridades em suas propriedades, permitindo a aplicação de teorias moleculares, sem distinção, em ambas as mesofases, considerando apenas as peculiaridade de cada sistema. Embora o CLL não tenha mostrado (até o momento) aplicações na construção de mostradores, o interesse nas pesquisas relacionadas a estes sistemas se justifica pelo fato destas substâncias terem grande semelhança com sistemas biológicos ou, mais precisamente, com as estruturas das membranas celulares encontradas nos seres vivos. A diferença básica entre uma micela de CLL e uma membrana celular é que esta apresenta dois ramos moleculares idênticos ligados à molécula com cabeça polar. Na Fig. 3.1 podemos observar uma esquematização para as micelas de CLL e na Fig. 3.2 para as membranas celulares. A semelhança é tão grande que alguns pesquisadores acreditam que as pesquisas sobre o comportamento das micelas dos CLL podem, por meio de uma comparação entre estes dois sistemas, revelar importantes propriedades das células biológicas. O estudo sobre estes sistemas também pode melhorar a qualidade dos detergentes (também formados por moléculas anfifílicas), utilizados como utensílios de limpeza. Os CLL (mais do que os CLT) são sistemas que permitem explorar uma grande quantidade de conceitos físicos relacionados à física estatística, eletromagnetismo e à óptica não linear.



Nesta figura observamos que a membrana celular possui uma molécula com cabeça polar ligada a dois ramos moleculares idênticos, onde a extremidade não ligada à cabeça polar apresenta característica apolar.

Fig. 3.1: Diagrama esquemático de uma membrana celular, mostrando uma bicamada de fosfolípido e proteínas embebidas na camada (Ref. 3.8).



Observamos que os CLL possuem, semelhantemente às membranas, moleculares uma molécula com cabeça polar, entretanto com somente um ramo molecular ligado a esta cabeça.

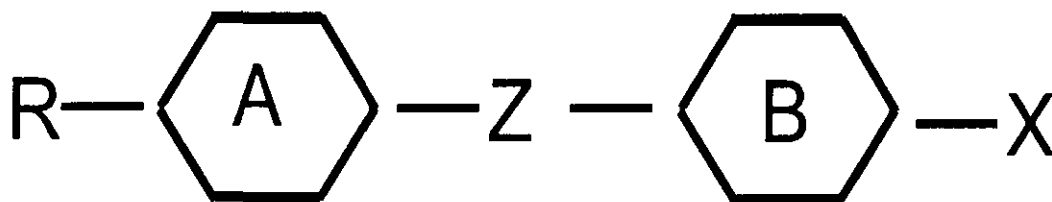
Fig. 3.2: Diagrama esquemático para a fase lamelar de um composto CLL (Ref. 3.9 e 3.10).

## 3.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos

A fase cristal líquido termotrópico pode ser observada em compostos puros ou misturas. Estes compostos têm como unidade básica uma molécula e a temperatura e pressão como agentes indutores das transições de fases. Geralmente, são sintetizados a partir



de um composto exposto a uma determinada faixa de temperatura. A estrutura química básica dos CLT é representada pela seguinte esquematização [3.11, 3.12].



*Fig. 3.3: Diagrama da estrutura química de um CLT.*

onde **R** é chamado de grupo radical, **A** e **B** chamados de anéis aromáticos, **Z** é um grupo de ligação e **X** é um grupo terminador. Compostos do tipo  $C_nH_{2n+1}$  e  $C_nH_{2n+1}O$  são exemplos de grupo radical (por exemplo:  $CH_3(CH_2)-$ ,  $CH_3(CH_2)O-$ ). Os grupos saturados tais como etileno ( $C_2H_4$ ) ou moléculas de ésteres, e os anéis aromáticos totalmente saturados como o ciclohexano, ou os insaturados como o fenil, são exemplos de grupos de ligação. Os grupos terminais são grupos que contribuem para a variação da anisotropia dielétrica do CL. Grupos terminais como a alquila, levemente polares, são grupos que estabelecem uma pequena anisotropia dielétrica, enquanto grupos como o Ciano (CN) e os halogênios (F, Cl, Br, I), mais polares, proporcionam uma anisotropia dielétrica maior.

As transições de fase dos compostos com fases termotrópicas somente durante resfriamento da fase isotrópica e não durante o processo de aquecimento são chamadas de transições monotrópicas, enquanto que o polimorfismo das transições que ocorrem tanto no resfriamento quanto no aquecimento tem o nome enantiotrópico. Os CLT têm a característica básica de apresentar suas propriedades tais como: índice de refração, constante dielétrica, constantes elásticas e viscosidade, todas dependentes da temperatura. Os CLT se classificam de acordo com o arranjo da sua estrutura molecular em três tipos de fases: fase nemática, fase esméctica e fase colestérica.

Etimologicamente, nemático é uma palavra de origem grega significando uma linha ou um fio. Nesta fase o aglomerado molecular do CL se arranja no fluido formando um fio molecular. Historicamente a denominação nemática se deve à textura observada por G. Friedel no microscópio. A estrutura molecular da fase nemática caracteriza-se por apresentar uma ordem orientacional de longo alcance, estabelecida ao longo do eixo de simetria da molécula. Por outro lado, uma ordem posicional de longo alcance não é estabelecida nos centros de massas moleculares. A direção média de orientação do eixo maior da molécula é chamado de vetor diretor **n** (também chamado diretor da fase). Flutuações

térmicas no eixo de cada molécula podem ser descritas por um parâmetro de ordem  $S$  dado por [3.12]

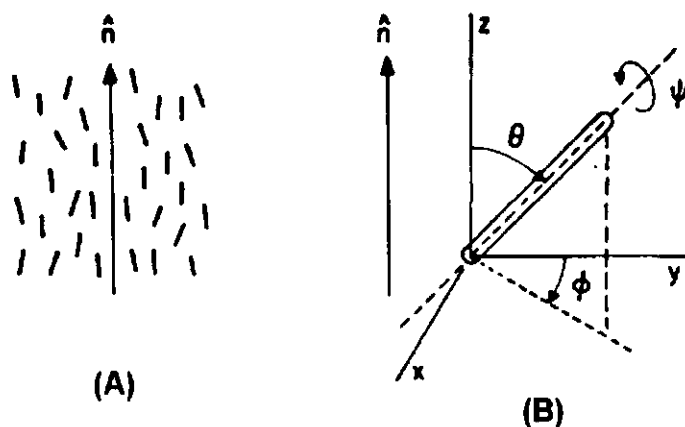


Fig. 3.4: (A) Diagrama esquemático mostrando o diretor da fase; (B) Representação gráfica mostrando a orientação do eixo da molécula em relação ao diretor  $\mathbf{n}$  da fase (Ref. 3.12; pag. 33).

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo da molécula e o diretor  $\mathbf{n}$  da fase. Quando as moléculas estão todas alinhadas temos  $\theta=0$  e conseqüentemente ficamos com  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ , logo valor máximo de  $S$  é  $S=1$ . Por outro lado, quando as moléculas estão distribuídas aleatoriamente temos o valor médio  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  conferindo o valor mínimo para  $S$ , neste caso  $S=0$ . O diretor da mesofase do CLT pode ser reorientado aplicando-se um campo externo (campo magnético, campo elétrico ou campo térmico) na célula do cristal líquido. O campo externo, em certas configurações, pode gerar deformações classificadas em: *play*, *twist* e *bend* [3.13]. Na Fig. 3.5 podemos observar a esquematização para a mesofase nemática e para a fase isotrópica, e na Fig. 3.6 uma representação para os três tipos de deformação acima.

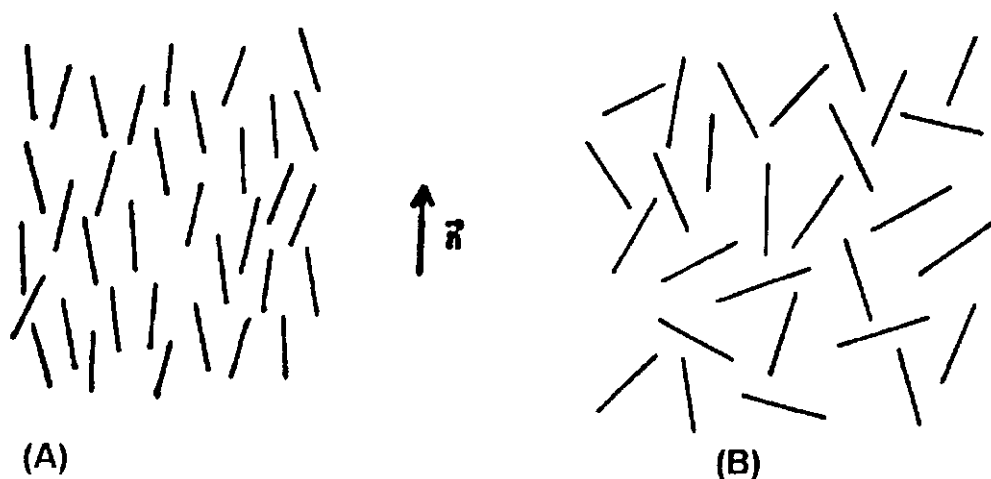


Fig. 3.5: (A) Diagrama esquemático representando a fase nemática (orientação de longo alcance); (B) Diagrama esquemático representando a fase isotrópica, fase com orientação aleatória (Ref. 3.13 pag. 02).

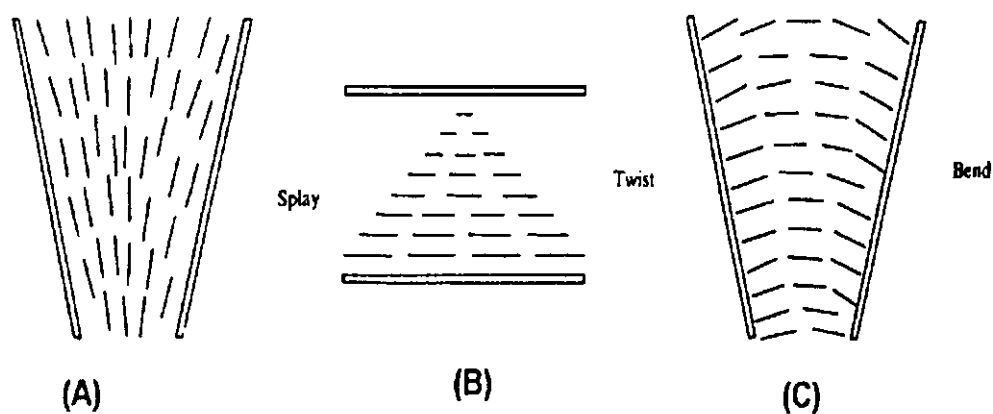


Fig. 3.6: Representações esquemáticas para as deformações no diretor da fase do tipo: (A) Splay (B) Twist e (C) Bend (Ref. 3.13 pag. 56).

A fase colestérica (observada primeiramente no benzoato de colesterila), apresenta localmente as mesmas características da mesofase nemática, diferenciando-se desta por apresentar no arranjo molecular um comportamento helicoidal para o diretor  $\vec{n}$ , na direção perpendicular à ordem nemática local (uma camada). A fase colestérica é obtida a partir da introdução de uma molécula quiral (molécula opticamente ativa, cuja propriedade é rodar a polarização da luz incidente no sentido levógiro ou destrógiro) que roda a fase

nemática local, dotando-a de uma unidade de periodicidade. Cada rotação de  $360^\circ$  no diretor da fase corresponde a um passo. A estrutura helicoidal desta fase possibilita uma reflexão seletiva de comprimentos de onda e polarização circular. O estado de polarização da onda refletida e transmitida depende do tamanho do passo da fase colestérica. Na Fig. 3.7 podemos observar uma esquematização para esta fase.

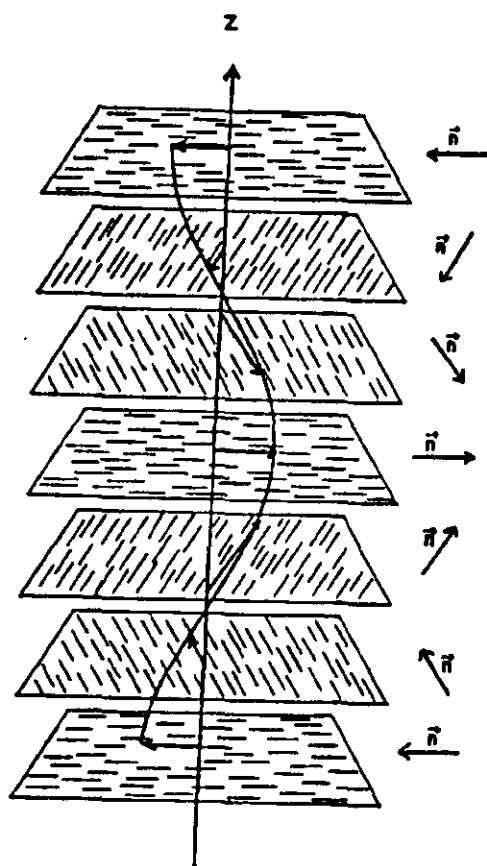


Fig. 3.7: Diagrama esquemático para a fase colestérica (Ref. 3.9 e 3.10).

A mesofase esmética (palavra grega que significa sabão) tem suas moléculas dispostas na forma lamelar apresentando grande variedade de arranjos moleculares no interior de cada estratificação, o que dá origem a diversos tipos de mesofases esméticas. Nesta fase o diretor  $\mathbf{n}$  apresenta-se inclinado em relação ao plano lamelar. Temos um grande número de fases esméticas catalogadas, sendo Gay e Godoy [3.14] os responsáveis pela identificação e catalogação de grande variedade dessas fases. Na fase esmética A ( $S_A$ ), Fig. 3.8 (A), o diretor  $\mathbf{n}$  faz em média um ângulo de  $90^\circ$  com o plano da lamela; e na fase esmética C ( $S_C$ ), Fig. 3.8 (B), um ângulo menor que  $90^\circ$  com o plano lamelar. Outra característica da fase esmética é que ela

apresenta uma viscosidade acentuadamente maior que as mesofases nemática e colestérica. As moléculas nas fases esmélicas apresentam uma variação decrescente ou crescente no ângulo de inclinação do diretor de acordo com a temperatura, possibilitando aplicações interessantes, tais como sensores de temperatura.

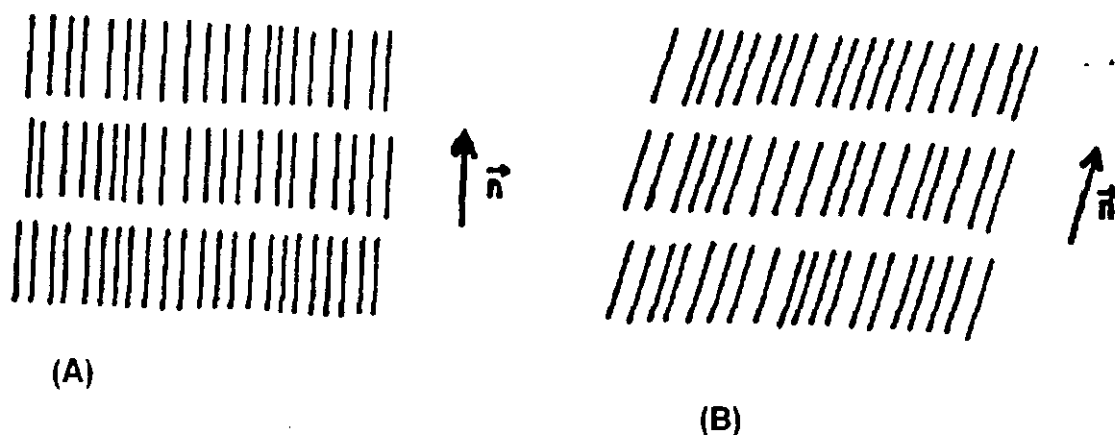


Fig. 3.8: (A) Diagrama esquemático para as mesofases esmélicas A ( $S_A$ ); (B) para as mesofases esmélica C ( $S_C$ ) (Ref. 3.9 e 3.10).

### 3.3 - Cristais Líquidos Liotrópicos

As mesofases liotrópicas, designação genérica dos Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL), estão divididas de acordo com suas propriedades físicas em dois grupos principais: mesofases liotrópicas convencionais formadas por um sistema binário (anfifílico / água) tendo como característica principal a propriedade de não se orientarem espontaneamente na presença de campo magnético, e mesofases liotrópicas nemáticas geralmente formadas por sistemas ternários (anfifílico / água / sal) ou quaternários (anfifílico / água / álcool / sal) diferindo dos sistemas binários por possuírem propriedade de se orientarem na presença de campo magnético externo [3.15] A designação liomesofase nemática vem da semelhança com as mesofases termotrópicas nemáticas que apresentam os mesmos padrões de textura e a mesma capacidade de se orientarem na presença de campos externos (tal como o magnético).

A diferença básica entre o CLT e o CLL é que neste sistema o parâmetro indutor de mesomorfismo é a concentração dos componentes químicos, em condições apropriadas de temperatura, e a unidade básica do sistema é uma micela, um agregado

molecular anfifílico, cuja concentração e organização no sistema determina a existência dos diferentes tipos de mesofases liotrópicas. Nos CLT a formação das estruturas da fase é função da interação molecular, enquanto nos CLL a formação acontece devido à interação orgânica com o meio aquoso, geralmente chamada de interação hidrofóbica. Especificamente as lmn são formadas por uma mistura de composto anfifílico e solvente polar (geralmente água) apresentando anisotropia na susceptibilidade diamagnética ( $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ ). Compostos anfifílicos são moléculas com dois grupos cujas propriedades de solubilidade são diferentes para cada grupo. A parte hidrofílica da molécula é altamente solúvel em água ou solventes polares, enquanto a parte lipofílica é altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares. Um exemplo de composto anfifílico bastante estudado é o laurato de potássio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOK}$  ou  $\text{KI}$ ). A grande característica das moléculas anfifílicas é que, em solução aquosa elas se agrupam maximizando o contato entre o lado hidrofílico e água, dando origem às chamadas micelas constituintes da fase liotrópica [3.12]. Quando a solução atinge a concentração micelar crítica (CMC) temos a formação das mesofases liotrópicas.

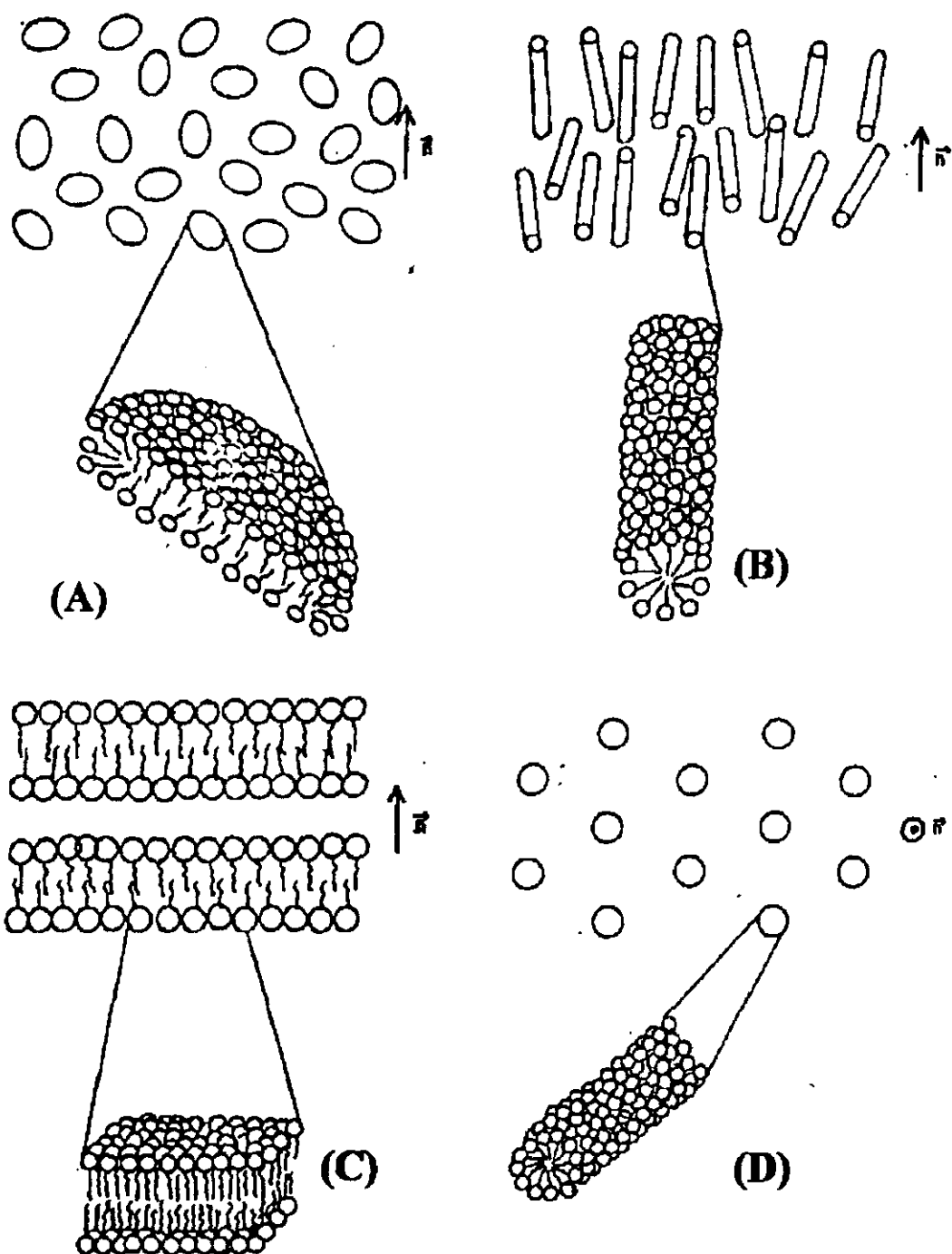


Fig. 3.9: Representação das micelas e mesofase. A) micela discótica e mesofase nemática discótica ( $N_d$ ), B) micela cilíndrica e mesofase nemática cilíndrica ( $N_c$ ), C) mesofase lamelar (L), D) mesofase hexagonal (H) (Ref. 3.9 e 3.10).

As mesofases liotrópicas estão classificadas de acordo com sua anisotropia de susceptibilidade diamagnética, determinada através de ressonância magnética nuclear (RMN), em tipo I e tipo II [3.16, 3.17]. As mesofases liotrópicas que se orientam paralelamente ao campo magnético (anisotropia diamagnética positiva,  $\Delta\chi > 0$ ) são classificadas como tipo I e as que tem os diretores alinhados perpendicularmente à direção das linhas de campo magnético (anisotropia diamagnética negativa,  $\Delta\chi < 0$ ) classificadas como tipo II. Na Fig. 3.9 podemos observar um diagrama esquemático da micela discótica e da liomesofase nemática discótica proposto por Amaral e colaboradores[3.9, 3.10] após estudo em mesofases tipo II utilizando técnicas de raios x. Temos também um esquema para a fase nemática cilíndrica após estudos em mesofases tipo I e, por fim, o esquema da fase lamelar e a fase hexagonal.

Observamos na Fig. 3.9 que na fase nemática cilíndrica (Fig. 3.9(B)) caracterizada como tipo I, as moléculas se organizam formando uma micela com simetria cilíndrica, enquanto na fase nemática discótica (Fig. 3.9(A)) caracterizada como tipo II, temos um arranjo semelhante a um disco. Na fase lamelar (Fig. 3.9(C)) temos um plano de cabeças polares formando o plano lamelar e na Fig. 3.9(D), fase hexagonal, temos uma disposição micelar formando um hexágono na estrutura da fase. Dentre os sistemas liotrópicos as mesofases liotrópicas mais estudadas tem sido as nemáticas, colestéricas e lamelar. Estudos com a fase lamelar estão apenas começando. Na Fig. 3.1 podemos observar a semelhança da fase lamelar com as membranas celulares. Abaixo, temos um exemplo da estrutura molecular do laurato de sódio que em solução liotópica pode formar a fase lamelar

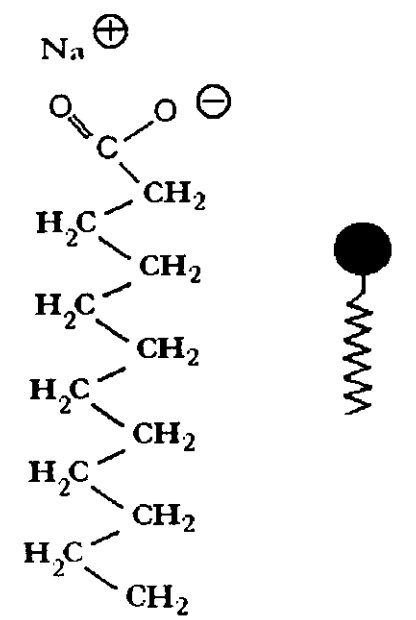


Fig. 3. 10: Estrutura molecular para o laurato de sódio.



### 3.4 - Texturas característica da fase cristal líquido

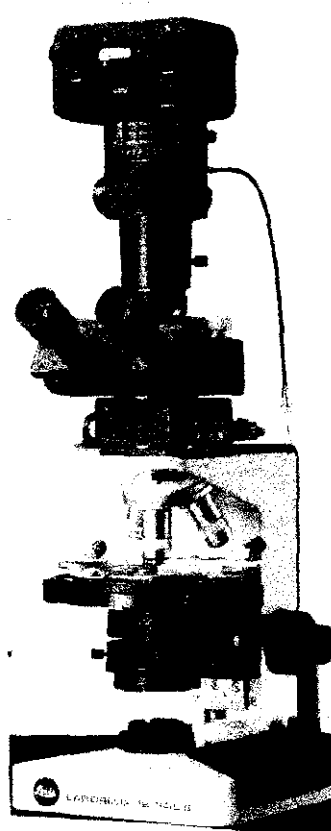
Textura da fase cristal líquido é o nome dado ao relevo fotográfico observado em um microscópio óptico de transmissão com polarizadores cruzados. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, assim como as singularidades topológicas do diretor, em geral imposta pela superfície dos portas amostras ou pela interação com campos externos. Assim que posicionamos alguma amostra de cristal líquido sobre o microscópio, a luz polarizada tem sua polarização alterada de acordo com a fase do cristal líquido. Como cada fase muda a polarização da luz de maneira diferente temos uma distribuição de cores na ocular do microscópio diferente para cada fase, devido ao parâmetro de organização molecular de cada fase. O campo de visão pode apresentar-se totalmente escuro quando a amostra esta perfeitamente orientada. Nas Fig. 3.11 temos um exemplo de textura para a fase colestérica em um CLT observada em um microscópio ótico com polarizadores cruzados.



(A)



(B)



(C)

Fig. 3.11: Textura da fase colestérica da amostra 3-Metil-2, 6-bis-[4-etoxi-benzilideno]-ciclohexanona : (A) observada a 170° C com ampliação de 150X ; (B) a 170°C com ampliação de 220X e (C) apresenta um microscópio óptico de transmissão com polarizadores cruzados (Ref 3.18).

### 3.5 - Importância biológica das liomesofases

Os organismos biológicos são formados de aproximadamente 80% de água. Fluidos biológicos apresentam determinado grau de rigidez (viscosidade) estrutural não encontrado na água. A habilidade dos organismos criarem estruturas moleculares organizadas em um meio aquoso é parte crucial no desenvolvimento de uma única célula ou um grupo especializado de células. O entendimento de como as estruturas das membranas celulares se formam e se comportam é uma grande busca para as ciências biológicas. O estudo da formação e comportamento de algumas fases liotrópicas revelaram que estes sistemas são muito semelhantes às estruturas biológicas especializadas, tais como as membranas celulares, permitindo um paralelismo de conceitos físicos a serem aplicados.

Geralmente as estruturas biológicas necessitam de um meio aquoso para se desenvolverem, e a condição básica de que muitas estruturas biológicas são formadas dentro de um fluido, onde as moléculas podem se difundir dentro de uma determinada estrutura molecular ou celular, é bastante importante sob o ponto de vista biológico. Certos fluidos apresentam esta característica, criando um caminho de interação com outra célula, como acontece com as enzimas e proteínas localizadas em nosso corpo. A habilidade dos organismos celulares para formarem fluidos com estruturas especializadas em um meio aquoso é parte central da existência da vida sobre a terra. Cristais líquidos liotrópicos, especialmente na fase lamelar, têm como característica básica uma estrutura organizada, formada na presença de água, que se constitui em um fluido com importantes propriedades de difusão para determinadas substâncias. Observe na Fig. 3.1 a semelhança entre a fase lamelar e uma membrana celular. A diferença básica é que a membrana tem o dobro de moléculas apolares, enquanto o CLL apresenta igualmente uma cabeça polar, mas somente uma molécula apolar e não duas [3.12]. Uma das principais funções da membrana celular é o controle do fluxo de íons ou moléculas para dentro ou fora da célula, sendo este transporte de substância estabelecido somente quando a membrana celular está perfeitamente ordenada. Uma estrutura desordenada não consegue discriminar entre várias substâncias, ficando incapaz de controlar o movimento de certas moléculas.

As membranas celulares, devido ao seu caráter fluido, permitem uma rápida difusão das moléculas, dificultando as reações químicas com a superfície da membrana. As estruturas dos CLL têm as mesmas características encontradas nas membranas celulares, indicando que o estudo destes sistemas implica em importantes avanços para o campo biológico. O modelo padrão para uma membrana celular é chamado de fluido mosaico

(esquemático na Fig. 3.1). Algumas proteínas agem como enzima enquanto outras agem como bombas transportando materiais para dentro ou fora da célula. Dentro da célula temos o núcleo, a mitocôndria, o retículo endoplasmático, etc., onde ocorrem os mesmos processos, porém em escala menor. O estudo das diferentes fases dos cristais líquidos liotrópicos nos mostra diferentes temperaturas de transição que podem ser variadas de acordo com a concentração de seus constituintes e a faixa de temperatura do experimento.

Sendo assim, pesquisadores acreditam que as propriedades das fases dos CLL são uma importante ferramenta para estudos biológicos, pois estes sistemas podem nos dar importantes conceitos físicos e químicos, comparando-os com o grau de ordem e desordem das estruturas biológicas especializadas. Os cristais líquidos permitem o estudo da adição de novas substância (pois não morrem como os sistemas vivos) mudando a concentração de íons do sistema ou a temperatura de transição sem a preocupação com a morte do sistema (como no caso de uma bactéria).

### **3.6 - Considerações sobre óptica não linear em cristais líquidos**

O desenvolvimento de lasers de potência e a descoberta de fenômenos não lineares nas últimas décadas têm apresentado resultados de grande interesse [3.19]. Aplicações como conjugação de fase [3.20] e chaveamento da luz para fotonica ou a geração de harmônicos de segunda ordem (SHG) [3.21] são parâmetros importantes para o estudo da física de lasers ou materiais ópticos de aplicação tecnológica. Materiais orgânicos como cristais líquidos (principalmente os cristais líquidos poliméricos), têm recebido importante atenção [3.11] como componentes óticos não lineares (não linearidade de segunda e terceira ordem), aliado à facilidade de manufatura de amostras de filmes finos com boa qualidade óptica, podendo também ter suas propriedades físicas alteradas através da engenharia molecular deste sistema. Efeitos de óptica não linear de terceira ordem em filmes (finos) de cristais líquidos nemáticos têm sido estudados por vários autores [3.22 - 3.25]. Um dos mecanismos básicos envolvidos nos efeitos não lineares é a reorientação molecular opticamente induzida.

Alguns autores mostram que efeitos de reorientação observados em cristal líquido (realizados na fase nemática cilíndrica) são mais ou menos significativos à medida que se varia a potência ou a polarização da luz incidente, assim como a espessura da amostra (aproximadamente 100µm) e o tempo do pulso laser (faixa de nanossegundos) nestes sistemas. A expressão que nos dá o inverso da distância focal para uma lente não linear em uma mesofase de cristal líquido nemático é dada por [3.26]

$$f^{-1} = \frac{4L(n^2 - n_{\perp}^2)^2}{\pi^2 a^2 \sqrt{\epsilon_0} \Gamma_1 \gamma} \cos \alpha \sin^2 \alpha |E_o|^2 [1 - \exp(-\Gamma_1 t)]$$

Eq. 3.2

onde  $n$  e  $n_{\perp}$  são índices de refração paralelo e perpendicular em relação ao plano de polarização da onda,  $L$  é a espessura da célula de amostra,  $\alpha$  é o ângulo entre a direção do vetor diretor e a direção de polarização do campo elétrico,  $E_o$  é amplitude de campo elétrico,  $\gamma$  é uma constante de relaxação na orientação do diretor,  $\Gamma_1^{-1}$  é o tempo de relaxação no estado estacionário, e  $a$  é o raio característico do feixe.

Esta expressão nos mostra que o efeito de reorientação induzida devido à polarização aumenta proporcionalmente com o seno ao quadrado e do ângulo entre a direção de polarização do feixe e o diretor, sendo ainda proporcional à potência incidida na amostra. Desta forma podemos minimizar os efeitos de óptica não linear nos cristais líquidos diminuindo a potência do laser na amostra e posicionando as células de cristal líquido com o diretor na mesma direção da polarização do laser utilizado. Além disso, o tempo de relaxação,  $\Gamma_1^{-1}$ , encontrado para os CL na fase nemática, é de cerca de 10s. Assim observações feitas na escala de milissegundos não são influenciadas por estes efeitos.

### 3.7 - Ferrofluido

Os ferrofluidos são suspensões coloidais de partículas magnéticas, com dimensão típica de  $10^2$  Å, revestidas por agentes dispersivos com a finalidade de se evitar aglomerações [3.27]. Geralmente a solução ferrofluido é composta da molécula de  $Fe_3O_4$  em um solvente à base de água, querosene, etc., juntamente com um “surfactante”. Os ferrofluidos possuem alta susceptibilidade magnética e fluem como um líquido isotrópico. O acoplamento entre o diretor ( $\mathbf{n}$ ) e as partículas do ferrofluido, que induzem a sua orientação, é de natureza mecânica.

Em geral campos magnéticos relativamente intensos ( $H > 10^4$  Gaus) são necessários para orientar as mesofases, devido à baixa anisotropia da susceptibilidade magnética destes sistemas. Por outro lado, as dificuldades operacionais de laboratório em determinados experimentos aumentam na medida em que intensidades de campos mais elevadas são requeridas. Uma possibilidade concreta para reduzir esses campos magnéticos e manter o bom nível de orientação do diretor sem alterar suas propriedades físico-químicas, foi

proposta, teoricamente, por F. Brochart e P. G. de Gennes[3.28]. Tal proposição data do início da década de 70, tendo sido verificada através da dopagem com partículas magnéticas (ferrofluido) nos cristais líquidos

Intensidades magnéticas em torno de  $10^2$  G são suficientes para orientar o diretor da mesofase, a partir de uma concentração mínima [3.29] de ferrofluido. Os primeiros trabalhos neste sentido, com excelentes resultado, foram realizados a partir de 1979 em liotrópicos [3.30] e em 1983 em termotrópicos [3.31]. Em nosso trabalho acrescentamos ferrofluido nas amostras de CLL, com o objetivo de baixar o valor do campo magnético requerido para orientação da fase nemática, aumentando o grau de orientação para um dado valor de campo magnético. Medidas de difusividade térmica em amostras liotrópicas serão apresentadas no próximo capítulo.

### 3.8 - Referências Bibliográficas

- 3.1 O. Lehmann, Phys. Chem. **4**, 462 (1889).
- 3.2 F. Reinitzer, Phys. Chem. **9**, 421 (1888).
- 3.3 G. Friedel Annls, Phys. **18**, 273 (1922).
- 3.4 K. D. Lawson and T. J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 21 (1967).
- 3.5 A. Mochizuki, H. Gondo, T. Watanula, K. Saito, K. Ikegami and H. Okuyama, SID Technical digest **16**, 135 (1985).
- 3.6 M. Schat and W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. **19**, 391 (1971).
- 3.7 U. Efron, J. Grinberg, P. O. Bratz, M. J. Little, P. G. Reif, and R. N. Schartz, J. Appl. Phys. **57**, 1356 (1985).
- 3.8 J. C. Peter, ***Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter***, Adam Hilger, Bristol, 1990.
- 3.9 L. Q. Amaral, C. A. Pimentel, and M. R. Tavares, Acta Cryst. **A 34**(54), 188 (1978).
- 3.10 L. Q. Amaral, C. A. Pimentel, M.R. Tavares and J. A. Vanin, J. Chem. Phys. **71**(7), 2940-45 (1979).
- 3.11 I. C. Khoo, S. T. Wu, ***Optics and Nonlinear Optics in Liquid Crystal***, World Scientific, Singapore, 1994.
- 3.12 E. B. Priestley, P. J. Wojtowics, P. Sheng ***Introduction To Liquid Crystal***, Plenum Press, New York and London, 1979.
- 3.13 S. Chandrasekhar, F. R. S., ***Liquid Crystal***, Cambridge, University Press, 1992.
- 3.14 G. W. Gray and J. Goodoy, ***Smectic Liquid Crystal: Textures and Structures***, Leonard Hill, 1984.
- 3.15 A. A. Barbosa, ***Tese de Doutorado***, Universidade Federal de Santa Catarina (dezembro de 1994).
- 3.16 B.J. Forrest, And L.W. Reeves, Amer. Chem. Soc. **81**(1), 1-114 (1981).
- 3.17 Eadley, K. Reeves, L. W. and Tracey, Amer. Soc. J. Phys. Chem. **80**, 174 82 (1976).
- 3.18 D. Demus and L. Richter, ***Textures of Liquid Crystal***, Verlag Chemie Weinheim - New York, 1978.
- 3.19 Y.R. Shen, ***The Principles of Nonlinear Optics***, Wiley, New York, 1984.
- 3.20 B.Y. Dovich, N.V. Pilipetsky, V.V. Shkunov, ***Principles of Phase Conjugation***, Springer Ser. Opt. Sci., Vol.43, Springer, Berlin, Heidelberg (1985).

- 3.21 I. C. Khoo, *In progress in Optics*, edited by E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1988), Vol.XXVI.
- 3.22 I. C. Khoo and Y.R.Shen, Opt. Eng. **24**, 579 (1985).
- 3.23 I. C. Khoo, P.Yan, and R .R. Michel, IEEE J. Quantum. Electron. **QE-23**, 267 (1987).
- 3.24 H. Hsiung, L.P Shi, and Y, R. Shen, Phys.Rev. A **30**, 1453 (1984).
- 3.25 I. C.Khoo and R. Normandin, IEEE J. Quantum Electron. **QE 21**, 329 (1985)
- 3.26 N.F. Pilipetski, A.V.Sukhov, N.V. Tabiryan and B.Ya. Zel'Dovich, Opt. Com. **4(37)**, 280 (1981).
- 3.27 A. J. Palangana, *Tese de doutoramento*, IFUSP Universidade de São Paulo , (1991).
- 3.28 F. Brochard and P.G de Gennes, J. Physique **31**, 691 (1970).
- 3.29 A. M. Figueredo Neto and M. M. Saba, Phys. Rev. A **34**, 3483 (1986).
- 3.30 L. Liebert and A. Martinet, J. Physique Lett. **40**, L-363 (1979).
- 3.31 S. H Chen and N. M. Amer, Phys. Rev. Lett. **51**, 2298 (1983).

## Capítulo 4: Preparação das amostras, medidas de lente térmica e análise dos resultados

### 4.1 - TLS aplicada à caracterização de CL

Nosso objetivo neste trabalho foi estudar a técnica de lente térmica aplicada à caracterização de fluidos complexos, denominados de cristais líquidos liotrópicos. As primeiras aplicações da TLS na caracterização térmica de cristais líquidos foram apresentadas na literatura após 1970 [4.1-4.6]. Todavia, estes experimentos foram realizados com a configuração de feixe único, pouco sensível em relação à de dois feixes no modo descasado, desprezando os efeitos de aberrações esféricas devidos à TL na amostra. Uma das amostras estudada nestes experimentos foi a mistura MBBA (p - methoxy benzilidene - p - butylaniline) e 6CB. Devido à menor sensibilidade da configuração de modo casado, corantes foram introduzidos nestas amostras de CLT com o objetivo de aumentar o coeficiente de absorção óptica da amostra, e por sua vez o sinal de TL. Cristais Líquidos são dispositivos que apresentam comportamento não linear de modo que certos cuidados devem ser tomados na configuração experimental, tais como baixa potência do laser, pulsos relativamente curtos, nenhuma inclinação entre a polarização do campo elétrico com o diretor das micelas (orientadas).

Uma outra técnica também apresentada na literatura para determinar difusividade térmica foi a Espectroscopia Fotoacustica, utilizada para estudar o CLT denominado 8CB (Octilcianobifenil) na fase nemática, orientada com campo magnético [4.7]. Este trabalho mostra que, nesta amostra, a condutividade térmica paralela ao diretor da fase é maior que a condutividade térmica perpendicular a esta direção [4.7].

Conforme mostrado no capítulo 1, a configuração experimental de modo descasado é a configuração mais sensível para a TLS encontrada até agora, possuindo a vantagem de não necessitar de corantes em amostras de baixa absorção. Sendo assim, o objetivo básico deste trabalho foi demonstrar a aplicação da TLS em amostras de CL sem a necessidade de corantes apropriados. Temos também que as propriedades de transporte de calor nas mesofases liotrópicas nemáticas ainda não estão totalmente compreendidas, necessitando de um modelo teórico que relacione a forma das micelas (ou moléculas nas mesofases) com a anisotropia térmica do sistema [4.8].



## 4.2 - Preparação das amostras analisadas

As amostras utilizadas em nossos experimentos foram preparadas e caracterizadas no Laboratório de Cristal Líquido da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Ao todo foram quatro as amostras estudadas:

- 1) Laurato de potássio (29,4 %), decanol ( 6,6 %) e água (64 %) ;
- 2) Laurato de potássio (34,5 %), cloreto de potássio (3,0 %) e água (62.5 %) ;
- 3) amostra 1 mais 0.08% de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em água) ;
- 4) amostra 1 mais 0.34% de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em água) ;

onde estas porcentagens são dadas em peso.

Estas amostras foram preparadas adicionando-se as porcentagens em peso dos componentes químicos em um tubo de ensaio (tubo de cultura), buscando atingir as quantidades estipuladas no início da preparação da amostra. A introdução em quantidade diferente da determinada nos cálculos iniciais altera a concentração dos componentes da solução, tornando necessário um cálculo de correção para chegar à concentração estipulada para a existência das fases da amostra de CLL. A balança utilizada foi uma balança Bosch, mod. S2000 com quatro algarismos significativos. O tempo gasto para cada pesagem foi de aproximadamente 1h, à temperatura ambiente, sendo o álcool o último elemento a ser adicionado. Após a pesagem tampamos o tubo de ensaio (com uma tampa rosqueável), vedando o tubo com uma fita de teflon e depois agitamos manualmente.

Preparamos ao todo 2g para as misturas 1 e 2 e mais 3g da mistura 1 destinada à preparação das misturas 3 e 4. Os 3g da mistura 1 foram divididos em dois tubos de ensaio separados, onde adicionou-se determinada quantidade de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em água com concentração de  $10^9$  grãos/cm<sup>3</sup>). O ferrofluido utilizado foi preparado pela empresa americana Ferrofluidics Corporation [4.9], composto da série EMG 607.

Utilizamos uma seringa, graduada em  $\mu\text{l}$ , para introduzir o ferrofluido na solução liotrópica, pesando o tubo de ensaio antes e depois da introdução de ferrofluido. Para atingir a homogeneidade da solução, o tubo de ensaio foi levemente agitado, manualmente, até ser observado um líquido viscoso de cor “leitosa” e depois colocado em uma centrífuga por aproximadamente 4 horas. Após este tempo parou-se a rotação deixando a amostra em repouso por mais de 12 horas. Após transcorrido todo este tempo, caso a amostra não estivesse bem homogeneizada o processo de centrifugação era retomado. Em caso positivo um capilar com 100 $\mu\text{m}$  de espessura por 3cm de comprimento e aproximadamente 3mm de largura era introduzido no tubo de ensaio. Após carregar o capilar com CLL o mesmo era

vedado com a fita de teflon nas duas extremidades. Depois deste processo de preparação, o capilar era levado até o microscópio óptico de transmissão com polarizadores cruzados para verificação da textura das fases de interesse (nemática cilíndrica). As transições de fase foram verificadas através de observações de textura, utilizando-se de um controlador de temperatura (Instec mod. Hot Stage) acoplado a um computador, variando-se a temperatura do capilar (erro de  $\sim 0.5^{\circ}\text{C}$ ). Na Fig. 4.1 podemos observar uma esquematização para as seqüências das fases das misturas analisadas em nossos experimentos de TL. Quanto às misturas 3 e 4 verificamos que o acréscimo de ferrofluido na solução CLL não variou a temperatura de transição dentro do erro experimental. O objetivo de acrescentar ferrofluido no sistema foi, em um primeiro momento, facilitar a orientação das micelas do CLL.

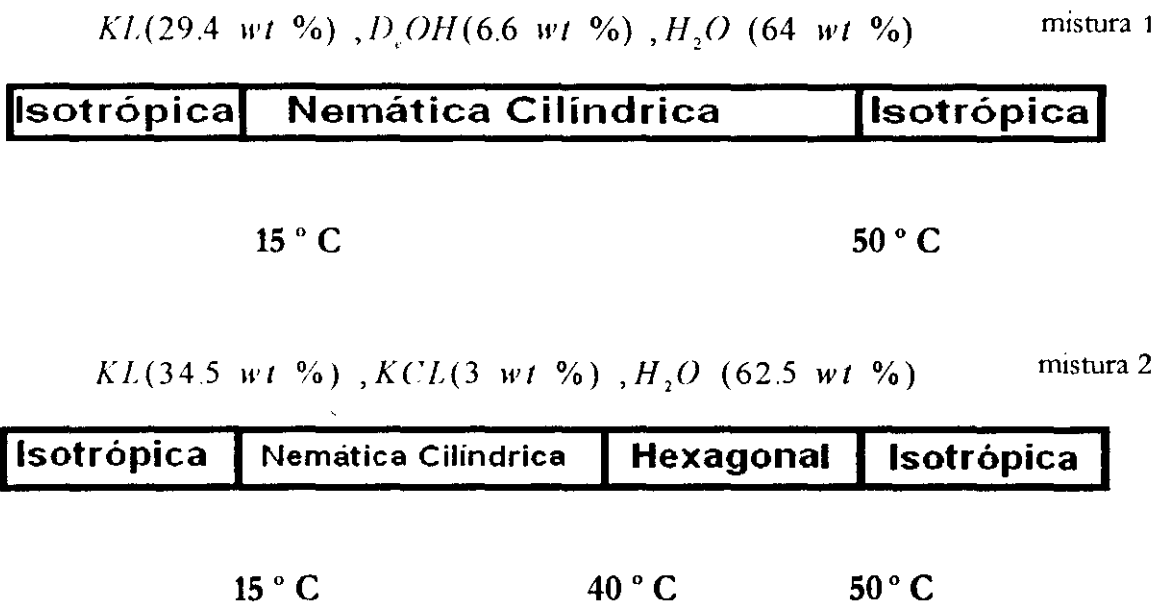


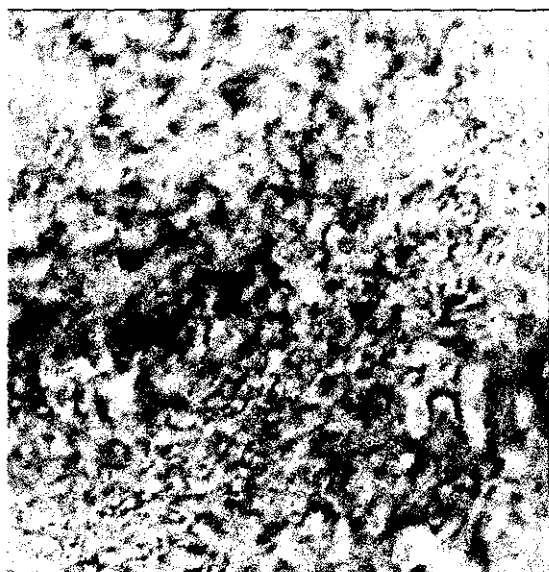
Fig. 4. 1: Diagramas esquemáticos das fases para as misturas 1 e 2. As misturas 3 e 4 apresentaram as mesmas fases que a mistura 1.

### 4.3 - Orientação da fase nemática cilíndrica

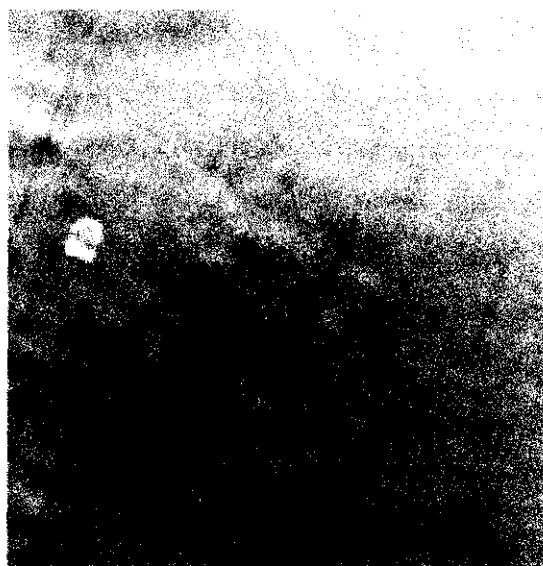
As amostras de CLL foram colocadas em uma cubeta com espessura de 1mm (tampada com teflon e vedada com parafilme). As misturas 1 e 2 foram colocadas em um campo magnético de  $8 \times 10^3$  Gauss para serem orientadas em ambas as direções, paralela e perpendicular às paredes da célula, sendo feito um processo de cada vez. O tempo de aplicação do campo magnético foi de 12 a 24 horas (após 12 horas já se podia observar um bom padrão de orientação). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente ( $\sim 21^{\circ}\text{C}$ ) e a

textura da fase nemática orientada observada no microscópio óptico com polarizadores cruzados. Para as misturas 3 e 4 utilizamos um campo magnético de aproximadamente 500 Gauss, bem mais baixo que o utilizado nas misturas 1 e 2. Verificamos que a introdução de ferrofluido baixou o valor do campo magnético, conforme apresentado na literatura, porém provocou levemente uma mudança na textura da fase nemática orientada, enquanto que para as fases desorientada e isotrópica não observamos diferenças significativas. Nas figuras abaixo podemos observar a textura da fase nemática para as misturas 1 e 3.

(A)



(B)



(C)

Fig. 4. 2: Microfotografia com ampliação de 50X: (A) Textura da fase nemática ( $N_e$ ) da mistura 1 com orientação paralela, (B) Textura da fase  $N_e$  da mistura 3 parcialmente orientada na direção paralela (30 min no campo de 500 Gauss), (C) Textura da fase  $N_e$  da mistura 3 com orientação paralela saturada (10h no campo magnético de 500 Gauss).

## 4.4 - Medidas de difusividade térmica em CLL

Como estávamos interessados em determinar a anisotropia térmica destes sistemas utilizando a TLS, adotamos os seguintes procedimentos para as medidas de difusividade térmica. Em primeiro momento a amostra teve suas micelas orientadas no campo magnético, na direção paralela às paredes da célula e após isto levadas para a posição  $Z_1$  do arranjo experimental (descrito no capítulo 2). A posição da amostra em relação às lentes L3 e L4 foi medida com uma régua (e paquímetro). Com a amostra na posição  $Z_1$  fizemos um realinhamento do laser de prova (através dos espelhos M4, M5 e principalmente o M6) maximizando a intensidade de luz no detector. Após centralizar o laser de prova no diafragma do detector foram dados, disparando o obturador, alguns pulsos do laser de excitação, com baixa potência, buscando encontrar o máximo de sinal de TL. Para isto deslocamos a posição horizontal e vertical da lente do laser de excitação. Por meio dos micrômetros da base de sustentação da lente, centraliza-se a TL formada na amostra no centro do laser de prova. O máximo do sinal de TL foi observado quando o detector registrava a intensidade mínima, nos indicando uma TL divergente e, por sua vez, refletindo um valor para  $dn/dt < 0$ .

Após ter encontrado o máximo de sinal, colocamos novamente a amostra no campo magnético tentando recuperar qualquer mudança de orientação devida à exposição ao laser de excitação durante o alinhamento. Após cerca de 30 minutos no campo magnético, com muito cuidado e guando-se por um paquímetro, a célula de amostra foi novamente colocada na posição do alinhamento. Como o sistema já tinha passado por um ajuste grosso no alinhamento, bastava agora somente um ajuste fino para centralizar a TL. Utilizamos em média 4 disparos do laser de excitação para centralizar a TL. Tal cuidado foi tomado para se evitar mudanças de reorientação devido ao aquecimento na amostra. Após 5 minutos de repouso ajustou-se a potência do laser de excitação no mostrador de controle do laser, preparou-se o sistema de aquisição de dados, que se encarregou de disparar o obturador e fazer a tomada dos pontos experimentais durante a evolução temporal da TL.

Medidas com resolução temporal de 100ms, 300ms, 1000ms e 2000ms foram realizadas. As medidas de menor tempo foram utilizadas para os ajustes (40ms, aproximadamente  $5t_c$ ) enquanto que as de tempo maiores foram usadas para observar TL de estado estacionário. Nossos dados aqui apresentados foram obtidos via TLS de resolução temporal e não de estado estacionário. O mesmo procedimento foi adotado para a amostra com suas micelas orientadas perpendicularmente às paredes da célula de amostra. Como a

difusividade térmica determinada pela TLS é uma difusividade radial ao laser de excitação, obtivemos na amostra com orientação perpendicular uma difusividade térmica radial (ou perpendicular) ao eixo diretor das micelas. Já para a configuração com os diretores paralelos às paredes, a difusividade térmica obtida é uma mistura das difusividades paralela e perpendicular ao diretor, pois o pulso de calor se propaga tanto ao longo das micelas quanto perpendicularmente às mesmas. Chamaremos aqui esta difusividade efetiva de difusividade paralela. Uma estimativa grosseira da difusividade térmica puramente paralela pode ser obtida considerando-se a amostra alinhada paralelamente às paredes como um meio efetivo. Neste meio a difusividade é tomada como sendo a média da composição das difusividades paralela e perpendicular sobre as direções de propagação do calor ( $\alpha(\theta) = \alpha_{||} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta$ ,

[Ref 4.7] nos dando uma difusividade efetiva  $\alpha_{eff} = \langle \alpha(\theta) \rangle = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} \alpha(\theta) d\theta$ ). Esta

aproximação nos leva a  $\alpha_{eff} = \frac{\alpha_{||} + \alpha_{\perp}}{2}$  e por sua vez à  $\alpha_{||} = 2\alpha_{eff} - \alpha_{\perp}$ . É preciso ter em mente que este resultado, apesar de útil para os propósitos deste trabalho, é aproximado. Trata-se na verdade de uma correção superestimada, uma vez que a distribuição do calor foi considerada radialmente uniforme, o que não ocorre na prática. A fração de energia térmica que se propaga na direção paralela é maior que na perpendicular. Assim, um cálculo rigoroso que leve em conta o caráter não circular do pulso de calor mostraria que o peso da difusividade paralela é maior na média apresentada acima. Resumindo, com a correção acima proposta encontra-se um valor de limite superior para a difusividade puramente paralela.

As figuras das páginas seguintes nos mostram a forma da curva de ajuste assim como a disposição dos pontos experimentais nas medidas de TL para as amostras mistura 2 e mistura 3. Os mesmos procedimentos são adotados para as outras amostras.

Podemos observar nos gráficos das medidas de TL de resolução temporal que a diferença de inclinação entre as curvas para a difusividade térmica paralela e difusividade térmica perpendicular é visualmente pequena, porém o valor de  $t_c$  encontrado no ajuste para a difusividade paralela é menor que o valor de  $t_c$  para a difusividade perpendicular (mistura 1 e mistura 2), nos fornecendo uma difusividade perpendicular menor que a difusividade paralela. Ajustamos os pontos experimentais até 40ms tentando contabilizar somente o efeito térmico do experimento, desconsiderando qualquer efeito de reorientação micelar do sistema (não considerado pelo nosso tratamento teórico). Acreditamos que o movimento de reorientação nos diretores acontece em escala de tempo maior que os efeitos de difusão de calor na

amostra, ou seja, depois de passados os 40ms. Tentando evitar reorientação, devida a um forte aquecimento na amostra, utilizamos potência para uma variação de aproximadamente 20% na intensidade do laser de prova, suficiente para ver a forma da curva transiente. Mesmo não estando interessado em encontrar propriedades ópticas do sistema, também nos guiamos minimizando o valor de  $\theta$  controlando (baixando) a potência do laser de excitação. Alto valor de  $\theta$  indica grande aquecimento na amostra, pois  $\theta$  depende da potência absorvida. Os parâmetros experimentais ( $m$  e  $V$ ) necessários para o ajuste dos pontos experimentais estão mostrados nas Tabela 2.1 – 2.4. Os ajustes dos pontos experimentais foram efetuados usando-se o método dos mínimos quadrados.

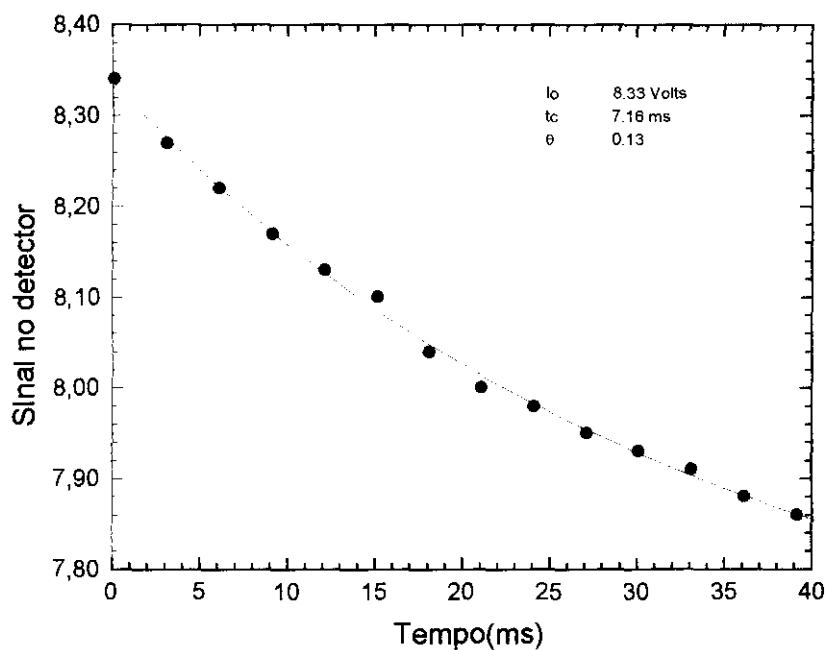


Fig. 4.3: mistura 2 com as micelas alinhadas paralelamente à parede da célula de amostra (transiente obtido na montagem 1).

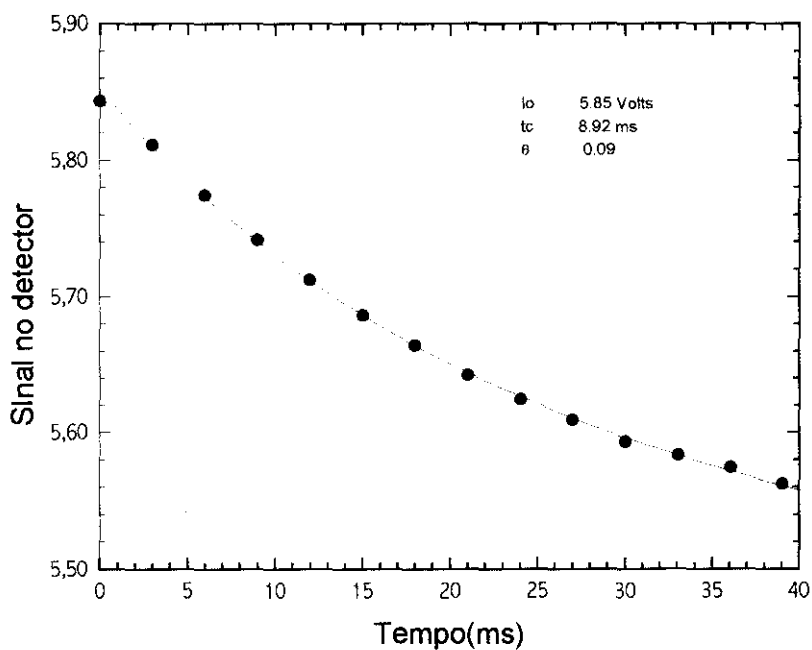


Fig. 4.4: mistura 2 com as micelas alinhadas perpendicularmente à parede da célula de amostra (transiente obtido na Montagem 1).

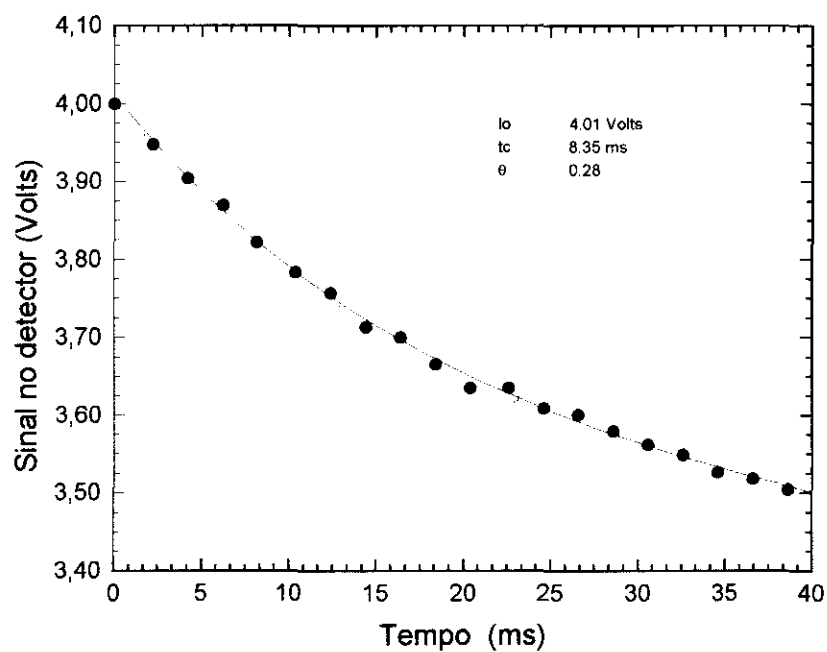


Fig. 4.5: mistura 3 com as micelas alinhadas paralelamente à parede da célula de amostra (transiente obtido na montagem 2).

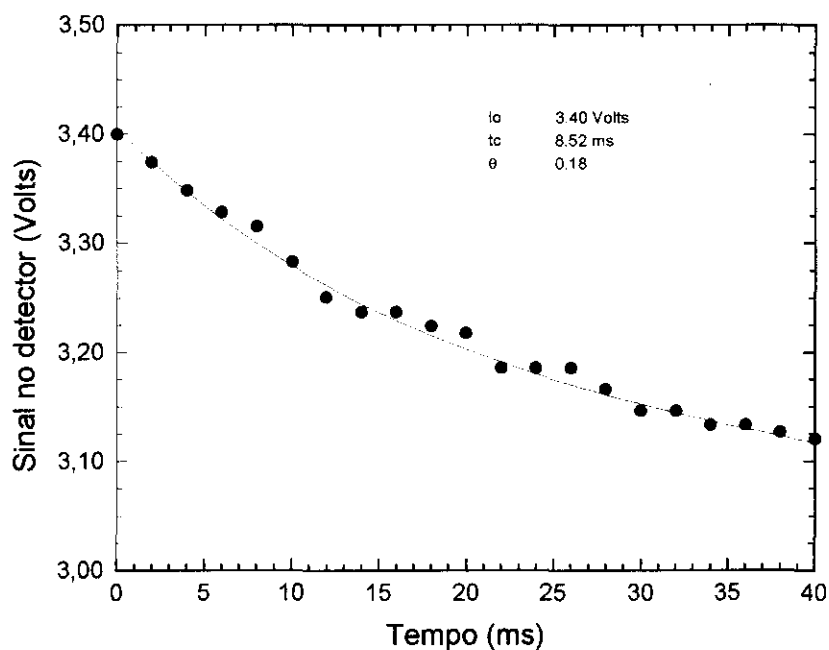


Fig. 4.6: mistura 3 com as micelas alinhadas perpendicularmente à parede da célula de amostra (transiente obtido na montagem 2).



## 4.5 - Resultados experimentais

Após a análise dos dados experimentais obtivemos os seguintes resultados apresentados na Tabela abaixo. Cada valor para difusividade térmica é a média de 3 a 8 medidas. Após cada medida a amostra era recolocada no campo magnético possibilitando um realinhamento nos diretores da fase nemática. Os erros apresentados são devidos principalmente ao processo de retirar a amostra da posição  $Z_1$  entre uma medida e outra. Usamos um paquímetro para recolocar a amostra na sua posição de origem, porém, mesmo assim, pode ter ocorrido uma pequena variação no diâmetro dos feixes, assim como uma mudança de região (na amostra) exposta à indução da TL.

<b><u>Amostras</u></b>	<b><math>\alpha_{//} (10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})</math></b>	<b><math>\alpha_{\perp} (10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})</math></b>	<b><math>\alpha_{//}/\alpha_{\perp} \text{ (experimental)}</math></b>
<b>mistura 1</b>	<b><math>1.69 \pm 0.05</math></b>	<b><math>1.40 \pm 0.03</math></b>	<b><math>1.21 \pm 0.06</math></b>
<b>mistura 2</b>	<b><math>1.31 \pm 0.03</math></b>	<b><math>1.07 \pm 0.04</math></b>	<b><math>1.22 \pm 0.07</math></b>
<b>mistura 3</b>	<b><math>1.40 \pm 0.09</math></b>	<b><math>1.35 \pm 0.13</math></b>	<b><math>1.04 \pm 0.17</math></b>
<b>mistura 4</b>	<b><math>1.25 \pm 0.09</math></b>	<b><math>1.44 \pm 0.14</math></b>	<b><math>0.85 \pm 0.15</math></b>

*Tabela 4.1: Valores das difusividades térmica paralela e perpendicular ao diretor da fase nemática nas misturas 1, 2, 3 e 4 e ainda a anisotropia térmica para estas amostras ( $\alpha_{//}/\alpha_{\perp}$ ).*

Nossos resultados indicam que a difusividade térmica paralela é maior que a difusividade térmica perpendicular (para as misturas 1 e 2). A razão da  $\alpha_{//} / \alpha_{\perp}$  para estas misturas é de 1.2. Já para a mistura 3 esta razão está em torno de 1 e para a mistura 4 menor que 1 ( $\sim 0.85$ ). Conforme discutido acima, o valor de  $\alpha_{//}$  obtido experimentalmente reflete uma difusividade efetiva. Se fizermos a correção (superestimada) deste valor, a razão entre as

difusividades paralela e perpendicular passa a 1.4 para as misturas 1 e 2. No caso das misturas 3 e 4 esta correção perde o sentido, visto que os resultados não evidenciam anisotropia dentro do erro experimental.

Dados obtidos na literatura sobre CLT nos indicam que a razão da  $\alpha_{//} / \alpha_{\perp}$  destes sistemas é de aproximadamente 2, enquanto que nossos resultados para os CLJ, apresentaram uma razão significativamente menor. Sendo assim observamos que nossos dados experimentais devem ser investigados. Comparando os resultados das misturas 3 e 4 com os da mistura 1, vemos que a difusividade paralela decresce com a adição de ferrofluido, enquanto que a difusividade perpendicular fica aproximadamente constante.

Medidas de raios X [4.10] mostram que as micelas da fase nemática nas amostras estudadas (misturas 1 e 2) têm simetria cilíndrica, sendo o diâmetro da micela dado por  $D \approx 55\text{\AA}$  e a altura  $L \approx 85\text{\AA}$ , com razão  $L/D \approx 1.5$ . Medidas semelhantes mostram que a razão  $L/D$  para fase nemática termotrópica [4.11] é de aproximadamente 3.0. Como a razão  $L/D$  é diferente para os sistemas CLT e CLJ, acreditamos que a anisotropia térmica nestes sistemas deve estar relacionada com a razão  $L/D$  de alguma forma. Utilizando os valores da razão  $L/D$  apresentados acima, juntamente com a anisotropia térmica deduzida via equação de difusão de massa [4.12] apresentada para sistemas termotrópicos, pode-se mostrar que a anisotropia térmica em cristais líquidos está relacionada com a forma geométrica das micelas ou moléculas.

## 4.6 - Conexão da anisotropia térmica com a geometria das micelas

A diferença entre a anisotropia térmica da liomesofase e mesofase termotrópica pode ser explicada tratando a amostra de CL como uma matriz de resistências térmicas, com uma interface entre as resistências [4.13, 4.14], tomando individualmente cada micela como uma resistência térmica e considerando o sistema como uma resistência térmica efetiva, dada pela associação das resistências individuais

Vamos considerar a geometria cilíndrica das micelas, com comprimento  $L$  e diâmetro  $D$ . Vamos também considerar que todas as micelas estejam alinhadas numa dada direção ( $S=1$ ). Consideremos primeiramente a propagação do calor ao longo da direção de alinhamento das micelas. Tomando-se um comprimento  $l$  ao longo de uma cadeia de micelas alinhadas conforme a Fig. 4.7, para separações entre as micelas bem menor que o comprimento  $L$ , temos que  $l = n L$ , onde  $n$  é o número de micelas. A resistência térmica  $R_{//}$

pode ser escrita como a soma das resistências internas de cada micela ( $R_{i//}$ ), mais as resistências de interface entre as micelas, aqui denominadas resistências externas ( $R_{e//}$ ):

$$R = \sum R_i + \sum R_e = \left(\frac{l}{L}\right)(R_{i//} + R_{e//}) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Assumindo que a resistência interna da micela seja muito menor que a resistência de interface, e que esta seja inversamente proporcional à área da secção reta da micela ( $A$ ), podemos escrever:

$$R = \frac{cte}{L} \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde a constante  $cte_{//}$  depende da natureza da interface. A condutividade térmica paralela relaciona-se com a resistência térmica da cadeia de comprimento  $l$  por:

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{A} \quad \text{Eq 4.3}$$

Comparando-se as Eqs. 4.2 e 4.3 pode-se escrever:

$$k_{//} = \frac{L}{cte} \quad \text{Eq. 4.4}$$

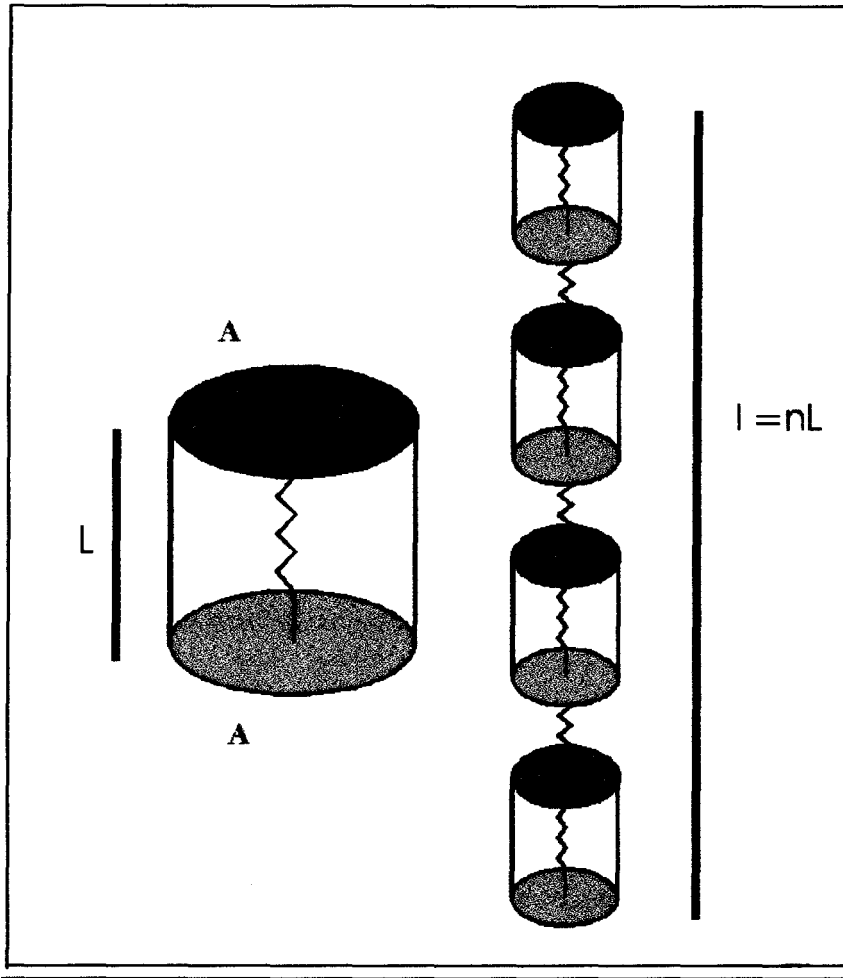


Fig. 4.7: Disposição esquemática para as micelas perfeitamente alinhadas, mostrando as resistências externa e interna à micela, ao longo do eixo da micela.  $L$  é a altura de cada micela e  $n$  é o número de micelas para o comprimento total  $l$ .

Utilizando-se o mesmo procedimento para a difusão de calor perpendicular à direção de orientação do diretor, podemos escrever a resistência térmica na direção perpendicular como:

$$R_{\perp} = \sum R_{i\perp} + \sum R_{e\perp} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Todavia, agora o fluxo de calor é estabelecido perpendicularmente ao eixo das micelas (vide Fig. 4.8). Neste caso, o número de micelas numa distância  $l$  é igual a  $(L / D)$ , desde que a separação entre as micelas seja muito menor que  $D$ . Desprezando-se novamente a resistência interna às micelas, podemos escrever:

$$R_{\perp} = \frac{cte_{\perp}}{D} \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 4.6}$$

e daí conclui-se que:

$$k_{\perp} = \frac{D}{cte_{\perp}} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Novamente a constante  $cte_{\perp}$  só depende da natureza da interface. Considerando que as interfaces sejam de mesma natureza em ambas as direções ( $cte_{//} = cte_{\perp}$ ) podemos escrever a razão entre as condutividades térmicas como:

$$\frac{k_{//}}{k_{\perp}} = \frac{L}{D} \quad \text{Eq 4.8}$$

Lembrando da relação entre a condutividade e a difusividade térmica ( $\alpha = k / \rho C$ ), chegamos à relação entre a difusividade térmica paralela ( $\alpha_{//}$ ) e a difusividade térmica perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ):

$$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}} = \frac{k_{//}}{k_{\perp}} = \frac{L}{D} \quad \text{Eq 4.9}$$

Devemos entretanto notar que este valor para a razão entre as difusividades é o maior possível, uma vez que consideramos as micelas completamente alinhadas.

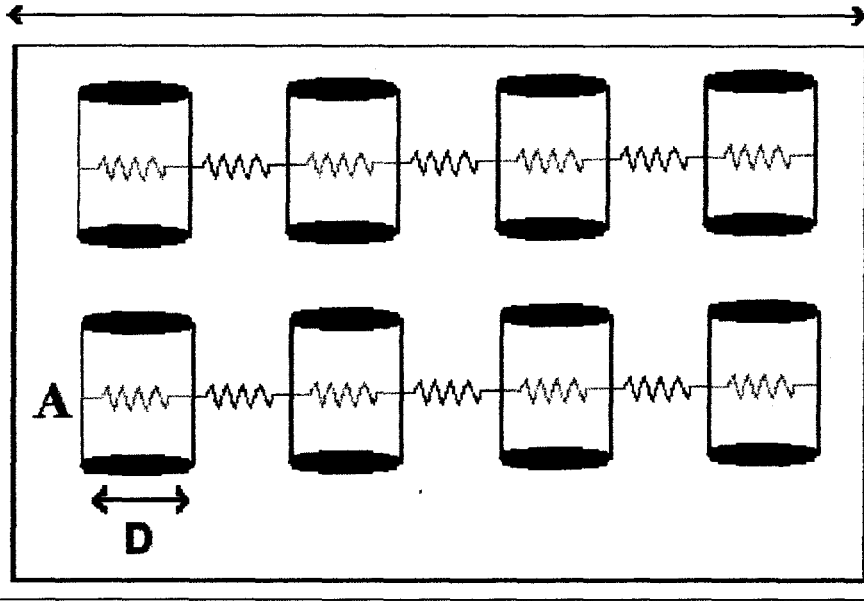


Fig. 4.8 Disposição esquemática das micelas perfeitamente alinhadas, mostrando as resistências externa e interna à micela, perpendicularmente ao eixo da micela.  $D$  é o diâmetro da micela e  $n$  é o número de micelas num comprimento total  $L$ .

Este resultado é similar à razão entre os coeficientes de difusão de massa deduzida por Vertogen e K. S. Chu [4.11, 4.12]. Seguindo os mesmos procedimentos que estes autores, temos para uma fase nemática imperfeita com parâmetro de ordem  $S < 1$  a seguinte razão para a difusividade térmica:

$$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}} = \frac{\left(\frac{L}{D}\right)(1+2S) + (2-2S)}{\left(\frac{L}{D}\right)(1-2S) + (2+2S)} \quad \text{Eq. 4.10}$$

Tomando os dados  $L/D \approx 3$  e  $S=0.5$  [4.15] para as mesofases termotrópicas, e substituindo na equação acima (Eq. 4.10), encontramos o seguinte valor para a razão das difusividades das mesofases termotrópicas:

$$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}} \approx 1.9 \quad \text{Eq. 4.11}$$

concordando com as difusividades medidas em amostras de CLT [4.1, 4.2, 4.3]. Utilizando o mesmo procedimento de comparação para as amostras liotrópicas (Misturas 1, 2), porém

usando a razão  $L/D \approx 1.6$  e  $S=0.5$  [4.16], encontramos a seguinte razão para a difusividades térmicas:

$$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}} \approx 1.3 \quad \text{Eq. 4.12}$$

Sendo assim, notamos que nossos resultados experimentais apresentados na Tabela 4.1 para as misturas 1 e 2 (incluindo-se os valores corrigidos) estão em acordo com o modelo simplificado aqui apresentado. Nossos resultados indicam que a anisotropia térmica pode estar de fato associada com a forma das micelas, tanto para as mesofases liotrópicas como para as mesofases termotrópicas, conforme sugerido por Urbach em 1978.

Observamos também que o valor estimado para a anisotropia térmica nos informa que os CLT têm anisotropia térmica maior que os CLL, sendo isto associado com o valor da razão  $L/D$  também maior nos CLT.

## 4.7 - Difusividade térmica nas amostras de CLL nemático dopadas com ferrofluido

A Eq 4.10 nos indica que a anisotropia térmica aumenta com o parâmetro de ordem da fase Nc. Conforme já comentado no capítulo 3, temos que o acréscimo de ferrofluido no CL diminui o valor de campo magnético requerido para a orientação dos diretores. Espera-se que o ferrofluido proporcione uma condição experimental em que o campo aplicado é multiplicado por um fator da ordem de 10, possibilitando uma saturação na orientação e conseqüentemente um aumento do parâmetro de ordem da fase Nc. Sendo assim, nosso objetivo neste trabalho foi introduzir ferrofluido na amostra de CLL tentando verificar o modelo simplificado de resistências térmicas mostrado na seção 4.6. A Fig. 4.2 mostra a textura para a fase nemática para a mistura 3, sendo a foto A para a fase Nc sem ferrofluido, com os diretores totalmente orientados na direção paralela, e as fotos B e C para a amostra dopada com ferrofluido, parcial e totalmente orientada, também na direção paralela. Os valores para a difusividade térmica das misturas 3 e 4 estão mostrado na Tabela 4.1.

Nossos resultados indicam que a anisotropia térmica na fase Nc nestas misturas diminui em função do aumento da concentração de ferrofluido na amostra, resultado

contrário ao esperado. A Tabela 4.1 mostra que a difusividade térmica paralela ao eixo diretor das micelas diminui com o aumento de ferrofluido na amostra. Já a difusividade perpendicular mostra-se pouco alterada com o aumento de ferrofluido.

O ferrofluido que nós utilizamos é composto de grãos com diâmetros da ordem de 100 Å. Como os grãos de ferrofluido têm as mesmas dimensões da micela do CLL (85 Å por 55 Å, dada pôr Amaral e colaboradores), e pela grande quantidade de ferrofluido adicionado no CLL, temos como primeira hipótese que o ferrofluido se distribui de forma relativamente uniforme no meio, cada partícula comportando-se como uma resistência térmica mais significativa que as presentes no sistema sem dopagem, destruindo assim a anisotropia térmica previamente existente, e além disso baixando a difusividade térmica mais elevada (paralela). Observamos visualmente que as misturas com ferrofluido apresentam uma certa granulação na textura da fase Nc. Nas Figs. 4.2 (A) e 4.2 (C) podemos verificar a diferença no padrão de orientação da fase entre a mistura de CLL sem e com ferrofluido. Tais observações nos indicam que o acréscimo de ferrofluido no sistema também está causando certos defeitos de orientação. Sabemos também que o ferrofluido estava em excesso na mistura devido ao precipitado de ferro que se formou no fundo da célula de amostra quando deixada em repouso. Os defeitos de orientação observados na textura da fase podem indicar um menor valor para o parâmetro de ordem, o que também reduziria a anisotropia. Acreditamos que estes defeitos (granulação na textura da fase Nc) podem ser reduzidos com um perfeito estudo da quantidade máxima de ferrofluido que se pode acrescentar no CLL sem destruir ou alterar a geometria das micelas. Pesquisas com raios-X semelhantes aos estudos de Amaral e colaboradores podem indicar se existe ou não mudança na geometria da micelas devido à presença de ferrofluido no CLL.

## 4.8 - Efeitos observados com a evolução temporal

Conforme já comentado no capítulo 3, as amostras de CL apresentam comportamentos de reorientação micelar na presença de um campo externo, seja este campo magnético, elétrico, ou térmico. Buscando observar a presença destes fenômenos em relação ao sinal de lente térmica, variamos a intensidade e o tempo de exposição do laser de excitação na amostra durante nossos experimentos. Uma das primeiras observações foi a dificuldade do transiente de TL atingir a condição de estado estacionário e a não concordância no nível da intensidade do laser de prova registrado no detector antes da incidência e após o bloqueio do laser de excitação na amostra. Na Fig. 4.9 podemos observar claramente que a intensidade



no detector continua decrescendo com o tempo (até 3 segundos, quando o feixe foi interrompido). Além disso, o nível de sinal não retorna ao valor original após a retirada do laser de excitação. Outro fato interessante é que o tempo de relaxação (retorno ao nível original de sinal) depende da “dose” de radiação aplicada com o pulso de excitação. A Fig. 4.9 (b) mostra uma medida onde o laser de excitação foi mantido por menos tempo incidindo na amostra que a da Fig. 4.9 (a). Verificamos também que quanto maior o tempo de aquecimento, devido ao laser de excitação, mais espalhado ficava o feixe laser de prova, assim que o obturador era fechado. Acreditamos ser este comportamento função da indução de reorientação nos diretores devido ao campo térmico aplicado na amostra.

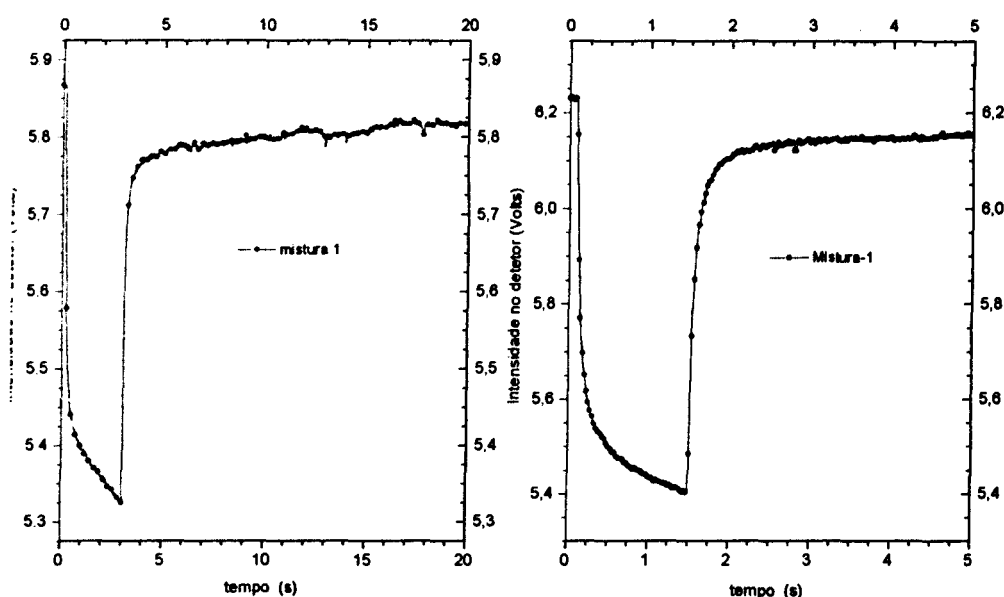


Fig. 4.9: Gráficos para o nível de sinal no detector durante a formação da TL e durante a relaxação da mesma, onde observamos a diferença de intensidade antes e após a incidência do laser de excitação na amostra.

Devido a estes efeitos, o experimento de TL em LC apresenta algumas dificuldades. Tais dificuldades são: encontrar um nível de potência que não altere o padrão de textura da fase, indicando possíveis reorientações do diretor, e tempo de incidência do laser de excitação na amostra. Deste modo os requisitos: tempo de abertura para o obturador de luz, e potência do laser de excitação e do laser de prova na amostra, devem ser minimizados, desde que sejam suficientes para se observar um transiente de TL considerável (variação na intensidade do laser de prova em torno de 25% em relação à potência inicial). Em nossas medidas buscamos sempre minimizar estes efeitos indesejáveis para manter a confiabilidade nos dados experimentais.

## 4.9 - Referências Bibliográficas

- 4.1 V. Volterra and E. Wiener - Avnear, Opt.Comm. 12, 194 (1974).
- 4.2 G. Koren, Phys. Rev. A **13**, 1177 (1976).
- 4.3 I. C. Khoo, S. L. Zhunang, and S. Shepard, Appl. Phys. Lett. **39**, 937 (1981).
- 4.4 R. MacDonald and H. J. Eichler, Appl. Phys. B **60**, 543 (1995).
- 4.5 N. F. Pilipetski, A. V. Sukhov, N.V. Tabiryan, and B. Ya. Zel'dovich, Opt. Comm. **37**, 280 (1981).
- 4.6 Y. G. Fuh and R. F. Code, Can. J. Phys. **63**, 282 (1985).
- 4.7 G. Glorieux, Z. Bozoki, L. Fizez and J. Thoen, J. Appl. Phys **78**, 5 (1995).
- 4.8 W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **46**, 209 (1978).
- 4.8 I. C. Khoo, S. T. Wu, *Optics and NonLinear Optics in Liquid Crystal*, world Scientific, Singapore, 1993.
- 4.9 Ferrofluidcs Corporation, 40 Simon Street, Nashua, NH 03061 U.S.A.
- 4.10 Y. Hendrix, J. Charvolin, M. Rawiso, L.Liébert, and M.C. Holmes. *J. Phys. Chem.*, **87**,3991 (1983).
- 4.11 G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, Verlag. Berlin, 1988.
- 4.12 K. S. Chu and D. S. Moroi, J. Phys. Colloq. **36**, C1-99 (1975).
- 4.13 A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas N. F. Leite, and L.C. M Miranda, Phys. Rev. B **42** , 447 (1990).
- 4.14 W. Karplus and W. W. Soroka, *Analog methods*, (MacGraw-Hill, new York, (1959), p.59.
- 4.15 S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University, Cambridge, 1977.
- 4.16 Y. Galerme and J. Marcerou Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).

## Capítulo 5 : Conclusões

Neste trabalho estudamos em primeiro momento os modelos teóricos mais importantes apresentados na literatura para a TLS convencional. As análises dos modelos teóricos nos mostraram que modelo de lente térmica 2D aberrante proposto por J. Shen, destinado à configuração de modo descasado, foi um importante avanço para a TLS. A configuração de modo descasado aliado às considerações feitas pelos modelos de lente térmica 2D radial finito e 3D axial finito possibilita maior sensibilidade para a espectroscopia de lente térmica, assim como a confiabilidade dos dados experimentais referentes às propriedades térmicas e ópticas da amostra.

O modelo aberrante 2D infinito, assim como o modelo parabólico, primeiro modelo teórico para a TLS, considera a amostra com dimensões infinitas tanto na direção radial como axial, apresentando uma equação analítica para tratamento dos dados experimentais. A equação de ajuste dos dados experimentais, que descreve a variação de intensidade do laser de prova no detetector, não considera fluxo de calor radial ou axial na interface da célula de amostra, porém os modelos de lente térmica finita fornecem condições experimentais por meio de simulações numérica que nos dizem a região de convergência entre os modelos finito e infinito. Uma vez determinadas as condições experimentais para o tamanho da amostra em relação às dimensões do feixe laser, e o tempo para ajuste dos dados de resolução temporal, podemos utilizar a equação analítica derivada no modelo aberrante para encontrar propriedades térmicas e ópticas da amostra.

Para os parâmetros usados nas simulações numéricas apresentadas no capítulo 1 temos as seguintes condições experimentais encontradas durante a comparação entre os modelos finito e infinito para a TLS: raio da amostra maior que  $2.5\omega_p$ , para evitar condução de calor nas interfaces radiais na célula de amostra; ajuste nos dados experimentais em tempos menores que  $10t_c$  para amostras com espessuras relativamente maior que as dimensões radiais do laser de excitação e tempos menores que  $5t_c$  para amostras com espessuras da mesma ordem de grandeza que o raio do laser de excitação. Temos na literatura novos modelos para TLS, além dos modelos aqui apresentados, porém estes modelos se destinam a TLS com câmaras CCD como sistema de detecção do transiente de TL. Este novo arranjo experimental, assim como o modelo teórico, mostra que a TLS pode ter sua sensibilidade aumentada com o uso de detectores tipo CCD para analisar o perfil do feixe de prova, porém este arranjo experimental necessita de um considerável sistema de eletrônica e computação

para tomada e análise dos dados experimentais. O uso destas configurações está apenas começando.

Tivemos como aplicação imediata para esta técnica, devido à sua sensibilidade, a determinação da difusividade térmica em amostras de cristais líquidos. A difusividade térmica paralela e perpendicular foi medida, assim como a anisotropia térmica destes sistemas. Até este trabalho as principais medidas de TL em CL necessitavam da introdução de corantes nestes sistemas, porque usavam a configuração de TL de feixe único menos sensível que a configuração descasada. Sendo assim a TLS na configuração de feixes descasados na amostra, devido à sua considerável sensibilidade, torna-se uma importante ferramenta para o estudo de propriedades térmicas e ópticas de amostras de cristais líquidos.

Encontramos também que a anisotropia térmica em cristais líquidos está associada com a forma das micelas no caso dos CLL ou moléculas no caso dos CLT. Como estes sistemas têm aglomerados moleculares diferentes, temos que a anisotropia térmica nos sistemas liotrópicos para a fase nemática é menor que a anisotropia para os termotrópicos, justamente porque estes apresentam uma maior anisotropia na sua geometria molecular.

Confirmamos que a introdução de ferrofluido nas misturas de CLL diminui o valor de campo magnético necessário para orientar os diretores da fase nemática. Verificamos que o acréscimo de ferrofluido não destruiu a fase nemática, porém causou significativos defeitos de textura na fase, de modo que novos valores de concentração de ferrofluido no sistema devem ser usados.

Encontramos também que a introdução de ferrofluido no sistema liotrópico baixou a anisotropia térmica do sistema, indicando que o mesmo pode estar se comportando como barreira térmica nas interfaces entre uma micela e outra.

## **5.1 - Perspectivas de trabalhos futuros**

Temos como perspectivas futuras uma análise detalhada sobre a quantidade máxima de ferrofluido introduzido na amostras de CLL sem alterar significativamente a textura da fase Nc. O grande interesse no entendimento de CL com ferrofluido deve-se ao fato de que estas dopagens diminuem o valor do campo externo necessário para a orientação dos diretores.

Outro trabalho será a determinação da difusividade térmica em diferentes pontos do diagrama de fase do CL. Nestas medidas poderemos observar a difusividade térmica na fase isotrópica bem como na fase Nc, variando-se a temperatura do sistema.

Temos ainda a possibilidade de utilização da técnica de efeito miragem na caracterização destes sistemas. A técnica de efeito miragem consiste num método de detectar ondas térmicas geradas em uma amostra devido ao laser de excitação. Esta técnica, assim como a TLS, também utiliza dois feixes laser para determinar propriedades térmicas da amostra. Um dos feixes induz a variação no índice de refração do material na região opticamente aquecida, causando a deflexão do feixe de prova, detectada por um detetor de posição. Esta mudança de posição do feixe laser de prova no detector permite traçar um mapa térmico da propagação do calor na amostra, possibilitando uma imagem fototérmica da amostra, revelando inclusive a anisotropia na difusividade e condutividade térmica.

# APÊNDICE A

# Geometrical anisotropy dependence of thermal diffusivity in lyotropic nematics: Mode mismatched thermal lens measurements

A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, and M. L. Baesso

*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil*

J. R. D. Pereira, E. C. da Silva, and A. M. Mansanares

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

(Received 29 January 1996; accepted for publication 5 April 1996)

In this work the quantitative theoretical treatment for two beam mode mismatched thermal lens spectrometry is applied to investigate the thermal diffusivity anisotropy of two lyotropic mixtures: (1) potassium laurate, decanol and water and (2) potassium laurate, potassium chloride and water in the nematic calamitic phase. The ratio between the thermal diffusivities parallel and perpendicular to the director has been shown to be smaller than those reported for thermotropic liquid crystal. This observation is explained by using a simple model where this ratio is correlated to the micellar shape anisotropy. © 1996 American Institute of Physics. [S0003-6951(96)01624-5]

There has been a growing interest in using photothermal techniques to measure optical and thermal properties of highly transparent materials. These methods are advantageous when compared with conventional thermometry because they allow the experiments to be performed without the difficulties of obtaining the steady state conditions. Thermal lens spectrometry (TLS) is a transient technique which has been increasingly used to investigate the thermal transport properties of transparent materials.<sup>1-4</sup> Thermal lens techniques are also non contacting thus removing the requirement for perfect thermal contact between the measuring device and the sample. The thermal lens (TL) effect is created when the excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length,  $s$ , and producing a lens-like optical element at the sample. The propagation of a probe beam laser through the TL will result in either a spreading or a focusing of the beam center, depending on the sample properties. The TL signal intensity is mainly controlled by the sample optical absorption coefficient and its thermal conductivity.

The TL in liquid crystals (LC) can produce either laser beam self-focusing or defocusing, depending on the temperature coefficient of the refractive index,  $dn/dT$ , and on both laser beam polarization and intensity. The refractive index dependence on laser intensity is associated with Kerr effect, electrostriction, non linear electronic polarization and thermal heating, and each one of these effects can be investigated varying the time scales for the experiments.<sup>5-7</sup> A more complete description of the basic processes and techniques associated with propagation of a laser beam through liquid crystals can be found elsewhere.<sup>8</sup> Earlier TL experiments in thermotropic liquid crystals have been reported for both, pulsed and cw thermal lens.<sup>3-6,9,10</sup> In these experiments the optical nonlinearity of the samples has been investigated. The experimental arrangement used in these investigations was the single beam configuration. However, it has been shown that the two beam mode mismatched TLS, a configuration arranged to have different spot sizes for the two laser

beams at the sample, is a much more sensitive arrangement, allowing to measure samples with optical absorption coefficient as small as  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>11,12</sup> Moreover, in order to make quantitative measurements, the theoretical model for this configuration has been developed.<sup>13</sup> It appears therefore, that the use of this configuration and its theoretical model could be advantageous in the study of liquid crystals.

On the other hand, the thermal transport properties of liquid crystalline materials are not well understood.<sup>14</sup> It has been suggested in a qualitative way that for thermotropics the anisotropy of thermal diffusivity in the nematic phase could be associated with the molecular shape. However, a quantitative description of this association is still lacking. This reinforced our interest in using TLS in this study, since this technique can provide the sample thermal diffusivity anisotropy.

In this work the two beam mode mismatched TL configuration is applied to determine the thermal diffusivity anisotropy of two lyotropic mixtures in their nematic calamitic phase. A simple model considering the sample as an array of thermal resistors is presented, indicating that for lyotropics, the ratio between the thermal diffusivity parallel and perpendicular to the director can be associated to the micellar shape. Furthermore, by using thermal diffusivity data from the literature, we have shown that this model can also be applied for thermotropics.

Lyotropic nematic liquid crystals are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under proper temperature and concentration conditions.<sup>15</sup> The basic units of these systems are anisotropic micelles.<sup>16</sup> The mixtures investigated in this work were: (a) potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%)—mixture 1; (b) potassium laurate (34.5 wt%), potassium chloride (3 wt%), water (62.5 wt%)—mixture 2. The phase sequences were determined by optical microscopic and conoscopic observations which show that: mixture 1 is isotropic up to 15 °C, calamitic nematic from 15 to 50 °C and isotropic above 50 °C; in mixture 2 the nematic calamitic phase upon heating changes to hexagonal phase at about 40 °C.<sup>17</sup> Both

samples were encapsulated in glass cells, with a Teflon separator used to set the thickness at 1 mm. The axes of the directors in the nematic phases were aligned for some hours in a magnetic field (0.8 T) for both orientations, parallel and perpendicular to the sidewalls. The measurements were performed at room temperature.

The higher sensitivity for the mode mismatched configuration is achieved when the sample is positioned at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, and at the confocal position of the probe beam. In previous studies the mode mismatched configuration has been used for quantitative investigations of both solid and liquid samples.<sup>1,2,13,18</sup> Furthermore, considering that the more realistic and more accurate theoretical model to describe the thermal lens effect should consider the aberration of the TL, the aberrant model for mode mismatched configuration has been developed. It treats the thermal lens as an optical path length change to the probe laser beam, which can be expressed as an additional phase shift on the probe beam wave front after its passing through the sample. This model provides a simple analytical expression for absolute determination of both optical and thermal properties of the samples.<sup>13,18</sup> The variation of the probe beam intensity at the detector is expressed as:<sup>2,13,18</sup>

$$I(t)=I(0)\left[1-\frac{\theta}{2}\times\arctan\right.\\ \left.\times\left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2+V^2]^{\frac{1}{2}}\frac{t_c}{2t}+1+2m+V^2}\right)\right]^2, \quad (1)$$

where

$$t_c=\frac{\omega_e^2}{4\alpha}, \quad \theta=\frac{P_eA_eI_0}{\kappa\lambda_p}\frac{ds}{dT}, \quad V=\frac{Z_1}{Z_c}. \quad (2)$$

In Eqs. (1) and (2),  $\theta$  is the difference between the thermally induced phase shift of the probe beam at  $r=0$  and  $r=\sqrt{2}\omega_e$ ,  $m=(\omega_p/\omega_e)^2$ ,  $\omega_p$  and  $\omega_e$  are the probe beam and excitation beam spot sizes at the sample, respectively,  $\alpha$  is the sample thermal diffusivity,  $P_e$  is the excitation laser beam power (mW),  $A_e$  is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $Z_c$  is the confocal distance of the probe beam,  $Z_1$  is the distance of the probe beam waist to the sample and  $I(0)$  is the value of  $I(t)$  when  $t$  or  $\theta$  is zero. Moreover,  $I_0$  is the sample thickness,  $\kappa$  is the thermal conductivity,  $\lambda_p$  is the probe beam wavelength, and  $ds/dT$  is the temperature coefficient of the optical path length.

Therefore, in time resolved TL experiments,  $\theta$  and the thermal diffusivity can be obtained from the curve fitting of Eq. (1) to the experimentally observed time profile of the developing thermal lens.

The above model imposes some experimental conditions to investigate thin samples.<sup>18</sup> In order to avoid heat flow in the laser beam direction it has been shown that experiments with thin samples must be performed only for a short period of time  $t<5t_c$ , where  $t_c$  is the characteristic thermal time constant, and with the ratio between the probe beam spot

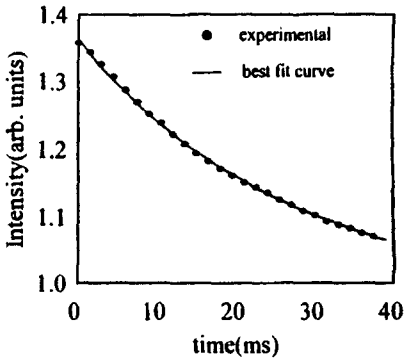


FIG. 1. Thermal lens experimental data of mixture 1 with the director aligned parallel to the sidewalls and their best fit curve.

size,  $\omega_p$ , and the excitation beam spot size,  $\omega_e$ , at the sample not larger than 3.<sup>18</sup> Within the employed boundary conditions, a sample with thickness up to 1 mm must be treated as a thin sample. When these conditions are observed, i.e. the small ratio  $\omega_p/\omega_e$  and the short period of time, the analytical expressions for mode mismatched thermal lens, which consider the sample as infinite in both radial and beam direction, can be used to determine quantitatively the optical and thermal properties of thin samples.

The experimental setup used was described elsewhere.<sup>18</sup> An Argon Ion laser was used as the excitation beam (514.5 nm) and a He-Ne laser (632.8 nm) as the probe beam. The exposure of the sample to the excitation beam was controlled by a shutter. The He-Ne probe laser beam was attenuated to 0.1 mW at the sample by neutral density filter. The output of the fast photodiode was coupled to the digital Hewlett Packard 7090A Recorder which was triggered by a second photodiode. Data were transferred from the Recorder to the computer through a GPIB interface, and stored in sequential files for further analysis. Each scan resulted in 1000 measured points. Moreover, the excitation beam spot size at the sample  $\omega_e=6.1\times10^{-3}\text{cm}$ , and the probe beam spot size  $\omega_p=16.8\times10^{-3}\text{cm}$ . The excitation beam power at the sample was 50 mW and 100 mW.

Figure 1 shows the time resolved thermal lens signal for the mixture 1 with the directors aligned parallel to the sidewalls. By using Eq. (1), the curve fitting gave the thermal diffusivity as  $\alpha_{||}=(1.71\pm0.01)\times10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ . Table I shows the thermal diffusivity results for the two mixtures in both, perpendicular and parallel directions of the director. It can be observed that the ratios between the thermal diffusivity parallel and perpendicular are  $\alpha_{||}/\alpha_{\perp}=1.20$  for mixture 1, and  $\alpha_{||}/\alpha_{\perp}=1.18$  for mixture 2. These ratios are smaller than those measured for thermotropic liquid crystal (6CB, 8CB and MBBA), obtained by several techniques, which are about 2.0.<sup>5,6,14</sup> We would like to stress here that the lyotropic

TABLE I. Thermal diffusivity results of mixtures 1 and 2 and their ratio. The ratio  $\alpha_{||}/\alpha_{\perp}$  estimated using Eq. (3) is shown in the right column.

Samples	$\alpha_{  }$ ( $10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\alpha_{\perp}$ ( $10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\alpha_{  }/\alpha_{\perp}$ (measured)	$\alpha_{  }/\alpha_{\perp}$ (estimated)
Mixture 1	$1.71\pm0.01$	$1.43\pm0.01$	1.20	1.27
Mixture 2	$1.31\pm0.01$	$1.11\pm0.01$	1.18	1.27



micellar shape anisotropy (i.e. the ratio between length ( $L$ ) and diameter ( $D$ ) of the cylinders) in the calamitic phase is about 1.6.<sup>16</sup> It is smaller than the thermotropic liquid crystal length-to-width ratio which is about 3.<sup>13</sup> These results indicate that the thermal anisotropy in liquid crystals can be correlated to the micellar shape anisotropy, as suggested some years ago by Urbach *et al.*<sup>14</sup>

The physical behavior of this system can be tentatively understood if we consider the sample as an array of thermal resistors of rod-like shape. The effective thermal resistance<sup>19,20</sup> is obtained by considering both the internal contribution coming from the properties of the micelles themselves and the contribution from their interfaces. If we assume that the interfacial term is proportional to the inverse of the interface area, and that it is much bigger than the internal one, the maximum anisotropy in the thermal conductivity,  $\kappa$ , obeys the relation  $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp} = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \approx L/D$ . This result is similar to the one obtained from a quasi-lattice model for the ratio between mass diffusion coefficients.<sup>15,21</sup> Following the same procedure of these authors, for imperfect nematic order  $S < 1$  the ratio between the thermal diffusivities is expected to be:

$$\frac{\alpha_{\parallel}}{\alpha_{\perp}} = \frac{\left(\frac{L}{D}\right)(1+2S) + (2-2S)}{\left(\frac{L}{D}\right)(1-S) + (2+S)}, \quad (3)$$

where  $S$  is the scalar order parameter.

Taking  $L/D \approx 3$  for thermotropic liquid crystal (from x-ray data)<sup>15</sup> and using  $S \approx 0.5$ ,<sup>22</sup> we will obtain  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \approx 1.9$ , which agrees very well with the results reported for thermal diffusivity of thermotropics.<sup>5,6,14</sup> On the other hand, for the lyotropic systems studied here, using the same value for the order parameter,  $S \approx 0.5$ ,<sup>23</sup> and taking the ratio  $L/D \approx 1.6$ <sup>16</sup> we found  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \approx 1.3$ , again very close to the experimental results for the ratio between the thermal diffusivities presented in Table I. Therefore, our results strongly indicate that the thermal diffusivity anisotropy can be in fact associated with the form of the micelles for lyotropic nematics and the molecular shape for thermotropic liquid crystals, as predicted by Eq. (3).

In conclusion, by using a simple analytical expression for the mode mismatched thermal lens spectrometry, the anisotropic thermal diffusivity of two different mixtures of lyotropic nematic liquid crystals were determined. We have proposed a simple model, which considers the sample composed of a serial thermal resistors. The difference between the thermal diffusivities for the two directions was connected to the geometrical anisotropy of the micelles for lyotropic nematics

in the calamitic phase, or to the molecular shape for thermotropic nematics. This picture explains why the ratio between the components of thermal diffusivity is smaller in lyotropic than in thermotropic liquid crystals. It also provides a more quantitative way to understand why the thermal conductivity has its maximum value along the long micellar or molecular axis, as already pointed out by Urbach *et al.*<sup>14</sup>

Furthermore, the thermal lens experiment we have presented is very simple to perform. The technique is remote, non-contacting, non-destructive, very sensitive. Moreover, with the thin sample theoretical and experimental conditions established for mode mismatched configuration, this technique can be used to study optical and thermal properties of liquid crystals without addition of dyes. To our knowledge, this is the first application of the thermal lens technique to the investigation of physical properties of lyotropic system. It can be a powerful technique to investigate anisotropic properties of lyotropics and their interfaces with biological systems.

This work was partially supported by the Brazilian Agencies CNPq, FAPESP, and FINEP.

<sup>1</sup> M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 255 (1992).

<sup>2</sup> M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3732 (1994).

<sup>3</sup> G. Koren, *Phys. Rev. A* **13**, 1177 (1976).

<sup>4</sup> I. C. Khoo, S. L. Zhuang, and S. Shepard, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 937 (1981).

<sup>5</sup> R. MacDonald and H. J. Eichler, *Appl. Phys. B* **60**, 543 (1995).

<sup>6</sup> Y. G. Fuh and R. F. Code, *Can. J. Phys.* **63**, 282 (1985).

<sup>7</sup> I. C. Khoo, *Phys. Rev. A* **25**, 1040 (1982).

<sup>8</sup> I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, Series in Nonlinear Optics, Vol. 1 (World Scientific, Singapore, 1983).

<sup>9</sup> V. Volterra and E. Wiener-Avnear, *Opt. Commun.* **12**, 194 (1974).

<sup>10</sup> N. F. Pilipetski, A. V. Sukhov, N. V. Tabiryan, and B. Ya. Zel'dovich, *Opt. Commun.* **37**, 280 (1981).

<sup>11</sup> T. Higaishi, T. Imasaka, and N. Ishibashi, *Ann. Chem.* **55**, 1907 (1983).

<sup>12</sup> F. J. Power and E. D. Salin, *Ann. Chem.* **60**, 838 (1988).

<sup>13</sup> J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).

<sup>14</sup> W. Urbach, H. Hervet, and F. Rondelez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46**, 209 (1978).

<sup>15</sup> G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals* (Verlag, Berlin, 1988).

<sup>16</sup> Y. Hendrix, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liébert, and M. C. Holmes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).

<sup>17</sup> A. V. A. Pinto and L. Q. Amaral, *J. Phys. Chem.* **94**, 3186 (1990).

<sup>18</sup> J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).

<sup>19</sup> A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **42**, 4477 (1990).

<sup>20</sup> W. Karplus and W. W. Soroka, *Analog Methods* (McGraw-Hill, New York, 1959), p. 59.

<sup>21</sup> K. S. Chu and D. S. Moroi, *J. Phys. Colloq.* **36**, C1-99 (1975).

<sup>22</sup> S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University, Cambridge, 1977).

<sup>23</sup> Y. Galerne and J. P. Mercierou *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).

# APÊNDICE B

Trabalho apresentado no XIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA  
MATÉRIA CONDENSADA realizado na cidade de Águas de Lindoia de 2 a 6 de  
setembro de 1996.

# GEOMETRICAL ANISOTROPY DEPENDENCY OF THERMAL DIFFUSIVITY IN LIOTROPICS NEMATICS: MODE MISMATCHED THERMAL LENS MEASUREMENTS

*J. R. D. Pereira, E. C. da Silva, and A. M. Mansanares*

*Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP*

*A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, and M. L. Baesso*

*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá*

**Key Word :** Thermal Lens Spectrometry (TLS), Liquid Crystal

Thermal Lens Spectrometry (TLS) is a transient technique which has been increasingly used to investigate the thermal transport properties of highly transparent materials. In this work, we have studied two lyotropic mixtures in their nematic calamitic phase by using the mode mismatched TLS configuration. In the experimental arrangement an Ar<sup>+</sup> laser was used as the excitation beam and a He-Ne as the probe beam. The sample thermal diffusivity was obtained from the curve fitting of the experimentally observed time profile of the developing thermal lens. The lyotropic mixtures investigated in this work were: 1) potassium laurate, decanol, water 2) potassium laurate, potassium chloride, water. The axes of the directors in the nematic phases were aligned for some hours in a magnetic field 0.8 T for both orientations, parallel and perpendicular to the side walls. The curve fitting gave the thermal diffusivity  $\alpha_{||} = 1.71 \pm 0.01 \text{ cm s}^{-1}$  for mixture-1 and  $\alpha_{\perp} = 1.31 \pm 0.01 \text{ cm s}^{-1}$  for mixture-2. The ratios between the thermal diffusivity parallel and perpendicular were found to be 1.2 for both mixtures. The physical behavior of this system can be tentatively understood if we consider the sample as an array of thermal resistors of rod-like shape. It is possible to show that, the maximum anisotropy in the thermal conductivity,  $k$ , obeys the relations  $k_{||}/k_{\perp} = \alpha_{||}/\alpha_{\perp} \cong L/D$ ,  $L$  and  $D$  being the length diameter of the micelles. Taking ratio  $L/D = 1.6$  (from the literature) we found  $\alpha_{||}/\alpha_{\perp} = 1.3$  which is very close to our experimental results. In conclusion, by using TLS, the anisotropic thermal diffusivity of two different mixtures of lyotropic nematic Liquid Crystal were determined. We have proposed a simple model which associate the thermal diffusivity anisotropy with the form of the micelles.

# ÍNDICE REMISSIVO

- A**
- arranjo experimental ..... 43
- anisotropia térmica ..... 71; 75; 80; 81; 86; 87
- amostras ..... 71; 72; 73; 76; 80; 81; 85; 86; 87
- B**
- balança ..... 72
- C**
- capilar ..... 72
- condutividade térmica ..... 71; 82
- concentração micelar crítica ..... 61
- cristais líquidos ..... 53; 66; 67; 68
- Cristais Líquidos Liotrópicos ..... 53; 60
- Cristais Líquidos Termotrópicos ..... 53; 55
- Cristais Poliméricos ..... 53
- Cristal Líquido ..... 53
- D**
- deformação ..... 57
- defeitos de orientação ..... 87
- difusividade efetiva ..... 76; 80
- difusividade paralela ..... 76; 81
- difusividade radial ..... 75
- difusividades medidas ..... 85
- E**
- efeito miragem ..... 91
- Espectroscopia de Lente Térmica ..... 1
- Espectroscopia Fotoacústica ..... 71
- equação de difusão de calor ..... 5; 6; 28
- F**
- fase colestérica ..... 56; 58; 59; 64
- fase esmética ..... 56; 59
- fase lamelar ..... 55; 62; 63; 65
- fase nemática ..... 71; 73; 74; 80; 81; 85; 86
- fase nemática ..... 56; 57; 58; 60; 62; 63; 66; 67; 68
- ferrofluidos ..... 67, 68, 72, 74, 86, 87
- H**
- hidrofílica ..... 61
- L**
- lipofílica ..... 61
- lente térmica ..... 1; 2; 3; 8; 9; 13; 17; 18; 22; 23; 31; 35
- luz polarizada ..... 64
- M**
- micela de CLL ..... 54
- medidas de TL ..... 76
- membrana celular ..... 54; 55; 65; 66
- membranas celulares ..... 54; 63; 65
- mesofases termotrópicas ..... 53; 60
- microscópio ..... 56; 64
- modelo 2D de raio finito ..... 26
- modelo 3D axial finito ..... 34
- modelo aberrante ..... 4; 9; 10; 11; 14; 15; 21; 27; 35
- modelo de feixe único ..... 15
- modelo parabólico ..... 3; 4; 6; 9
- modo casado ..... 2; 3; 21; 39
- modo descasado ..... 2; 3; 4; 10; 14; 15; 17; 22
- montagem experimental ..... 43
- N**
- nemática orientada ..... 74
- nemático ..... 53; 56; 66
- nemáticos tipo I ..... 53
- nemáticos tipo II ..... 53
- número de micelas ..... 81; 83; 85
- O**
- organismos biológicos ..... 65
- P**
- parâmetro de ordem ..... 56
- Perfil de intensidade no centro do feixe ..... 48; 49
- pinhole ..... 46
- posição da cintura ..... 44; 46; 47
- R**
- razão L/D ..... 81; 86
- Referências Bibliográficas ..... 52, 69, 89
- reorientação induzida ..... 67
- reorientação ..... 75; 76; 87
- resistência térmica ..... 81; 82; 83; 87
- resistências externas ..... 82
- T**
- termotrópicos nemáticos torcidos ..... 53
- textura ..... 56; 60; 64
- transiente ..... 77; 78; 79; 87; 88
- V**
- vetor diretor ..... 56; 67